



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**STUDIE VLASTNOSTÍ POKROČILÝCH MATERIÁLŮ PRO
KATODY LITHNO-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ**

STUDY OF THE PROPERTIES OF THE ADVANCED MATERIALS FOR THE CATHODES OF THE LITHIUM-
ION ACCUMULATORS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Pustowka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2016



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Pavel Pustowka

ID: 133160

Ročník: 2

Akademický rok: 2015/16

NÁZEV TÉMATU:

Studie vlastností pokročilých materiálů pro katody lithno-iontových akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s principem funkce lithno-iontových akumulátorů. Připravte vzorky materiálů odvozených od oxidu manganičitolithného a popište jejich elektrochemické vlastnosti z hlediska stability a zatížitelnosti. Vytvořené vzorky dále studujte pomocí vybraných fyzikálních metod. Získané výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 8.2.2016

Termín odevzdání: 26.5.2016

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Konzultant diplomové práce:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D., předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá ve své první části především charakteristikou lithiium iontových akumulátorů z hlediska jejich konstrukce, elektrochemických vlastností a dále také vlastnostmi nejpoužívanějších katodových materiálů. Největší pozornost je věnována vysokonapěťovému katodovému materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, jehož článkové napětí se blíží 5V.

Druhá praktická část práce se zabývá přípravou katodových materiálů na bázi $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ s rozdílnými teplotami ve druhém stupni žíhání a následně jejich analýzou z hlediska struktury a elektrochemických vlastností pomocí vhodných měřících metod.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Lithium iontový akumulátor, akumulátor, vysokonapěťový katodový materiál, katodový materiál, anodový materiál, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, žíhací teplota.

ABSTRACT

This thesis in its first part deals especially with characteristic of lithium ion accumulators in terms of their structure, electrochemical properties and also features of the most commonly used cathode materials. Especial attention is given to the high-voltage cathode material $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ which cell voltage is close to 5V. The second practical part deals with the preparation of cathode materials based on $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ with different temperatures in the second stage of annealing and analyzing them in terms of structure and electrochemical properties using appropriate measuring methods.

KEY WORDS:

Lithium-ion accumulator, accumulator, high-voltage cathode material, cathode material, anode material, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, annealing temperature.

Bibliografická citace práce:

PUSTOWKA, P. *Studie vlastností pokročilých materiálů pro katody lithno-iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2016. 54 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda, Ph.D..

Prohlášení autora o původnosti:

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. Díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Tomáši Kazdovi, Ph.D. za pedagogickou pomoc, trpělivost a profesionální přístup při zpracování diplomové práce.

Obsah

1 ÚVOD	11
2 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU	12
2.1 ZÁKLADNÍ POJMY	12
2.2 ROZDĚLENÍ GALVANICKÝCH ČLÁNKŮ PODLE PRINCIPU A FUNKCE	13
2.2.1 PRIMÁRNÍ ČLÁNKY	13
2.2.2 SEKUNDÁRNÍ ČLÁNKY NEBO LI AKUMULÁTORY	13
2.3 KLASIFIKACE SEKUNDÁRNÍCH ČLÁNKŮ	13
2.3.1 OLOVĚNÉ AKUMULÁTORY	13
2.3.2 NIKL-KADMIOVÉ AKUMULÁTORY	14
2.3.3 NIKL-HYDRIDOVÉ AKUMULÁTORY	14
2.3.4 LITHIOVÉ AKUMULÁTORY	15
3 LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	15
3.1 HISTORIE LITHIUM-IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ	16
3.2 KONSTRUKCE	16
3.3 INTERKALAČNÍ PROCES	17
3.4 HLAVNÍ VÝHODY A NEVÝHODY LITHIUM IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ	18
3.4.1 VÝHODY	18
3.4.2 NEVÝHODY	18
3.5 MATERIÁLY Kladné ELEKTRODY	18
3.5.1 LiCoO_2	18
3.5.2 LiFePO_4	19
3.5.3 LiMn_2O_4	20
3.5.4 VYSOKONAPĚŤOVÝ MATERIÁL $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	20
3.5.5 DOPOVÁNÍ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	22
3.5.6 OCHRANNÉ POVLAKY MATERIÁLU $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	23
3.6 MATERIÁLY ZÁPORNÉ ELEKTRODY	25
4 PRAKTICKÁ ČÁST PRÁCE	27
4.1 POUŽITÁ ZAŘÍZENÍ	27
4.1.1 KULOVÝ VIBRAČNÍ MLÝN FRITCH PULVERISETTE 0	27
4.1.2 SUCHÝ BOX JACOMEX	28
4.1.3 POTENCIOSTAT VMP3	28
4.1.4 ELEKTROCHEMICKÁ TESTOVACÍ CELA ECC-STD	29
CHARAKTERISTICKÉ VLASTNOSTI MĚŘICÍ CELY:	29
4.2 VÝROBA KATODOVÝCH MATERIÁLU $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	30
4.2.1 POSTUP PŘÍPRAVY KATODOVÉHO MATERIÁLU $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	30
4.2.2 POSTUP PŘÍPRAVY PASTY S AKTIVNÍ HMOTOU	30
4.2.3 POSTUP VÝROBY ZKUŠEBNÍ ELEKTRODY	31
4.3 SESTAVENÍ MĚŘICÍ CELY	32
4.4 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	33
4.4.1 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)	33
4.4.2 PRVKOVÁ ANALÝZA (EDS)	33
4.5 ANALÝZA PRÁŠKOVÉHO $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	33

4.5.1 ANALÝZA VZORKŮ POMOCÍ SEM	34
4.5.2 PRVKOVÁ ANALÝZA VZORKŮ	36
4.6 POUŽITÉ MĚŘÍCÍ METODY	38
4.6.1 GALVANOSTATICKÉ CYKLOVÁNÍ.....	38
4.6.2 CYKlickÁ VOLTAMETRIE	39
4.7 ZJIŠŤOVÁNÍ KAPACIT JEDNOTLIVÝCH AKTIVNÍCH HMOT	39
4.8 VÝSLEDKY ELEKTROCHEMICKÝCH MĚŘENÍ KATODOVÝCH MATERIÁLU $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.....	42
4.8.1 VÝSLEDKY CYKlickÉ VOLTAMETRIE A GALVANOSTATICKÉHO CYKLOVÁNÍ (1000 °C)	42
4.8.2 VÝSLEDKY CYKlickÉ VOLTAMETRIE A GALVANOSTATICKÉHO CYKLOVÁNÍ (900 °C)	43
4.8.3 VÝSLEDKY CYKlickÉ VOLTAMETRIE A GALVANOSTATICKÉHO CYKLOVÁNÍ (800 °C)	45
4.9 SHRUTÍ ELEKTROCHEMICKÝCH MĚŘENÍ KATODOVÝCH MATERIÁLŮ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	46
5 ZÁVĚR.....	50
POUŽITÁ LITERATURA	52

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Příklad konstrukce lithium iontových akumulátorů, a) prizmatické, b) spirálové. [6]	16
Obrázek 2: Princip přenosu volných iontů při nabíjení a vybíjení. [11]	17
Obrázek 3: Vrstvená struktura katodového materiálu LiCoO_2 . [3]	19
Obrázek 4: Struktura katodového materiálu LiFePO_4 . [4]	19
Obrázek 5: Struktura katodového materiálu LiMn_2O_4 . [13]	20
Obrázek 6: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ve srovnání s ostatními katodovými materiály. [5]	21
Obrázek 7: Dva typy struktur katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, a) kubická plošně centrovaná (neuspořádaná), b) kubická prostá (uspořádaná). [16]	21
Obrázek 8: Vliv dopování základního materiálu, při cyklování. [13]	22
Obrázek 9: Vliv dopování na cyklickou voltametrii: černá (a) - $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, červená (b) - $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$, zelená (c) - $\text{LiCr}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$, modrá (d) - $\text{LiCr}_{0,3}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{1,35}\text{O}_4$. [13]	23
Obrázek 10: Snímek katodového materiálu s ochranným povrchem tvořeným Al_2O_3 , pořízený transmisním elektronovým mikroskopem. [14]	24
Obrázek 11: Nabíjecí a vybíjecí křivky materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při teplotě 55°C - (a) bez povlaku, (b) modifikovaný ZnO povlakem [15]	24
Obrázek 12: Struktura grafitu - vrstva (vlevo), 2H grafit (uprostřed), 3R grafit (vpravo). [8]	25
Obrázek 13: Interkalace lithiových iontů do struktury grafitu. [8]	25
Obrázek 14: Mikroskopický pohled na strukturu expandovaného grafitu. [10]	26
Obrázek 15: Průřez strukturou uhlíkových nanotrubic vlevo jednovrstvá, vpravo vícevrstvá. [9]	26
Obrázek 16: Kulový vibrační mlýn PULVERISETTE 0.	27
Obrázek 17: Suchý box Jacomex.	28
Obrázek 18: Potenciostat VMP3.	28
Obrázek 19: Průřez testovací celou ECC-STD [17]	29
Obrázek 20: Ilustrační obrázek hliníkové fólie s nanosenou aktivní vrstvou.	31
Obrázek 21: Sestavená měřící cela připojena k potenciostatu.	32
Obrázek 22: Snímek materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 800°C pořízený pomocí SEM (při zvětšení 20000x a urychlovacím napětí 5 kV).	34
Obrázek 23: Snímek materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 900°C pořízený pomocí SEM (při zvětšení 5000x a urychlovacím napětí 5 kV).	34

Obrázek 24: Snímek materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 1000 °C pořízený pomocí SEM (při zvětšení 5000x a urychlovacím napětí 5 kV).	35
Obrázek 25: Srovnání materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného za různých teplot při zvětšení 500x. Zleva - materiál žíhaný při 800 °C, 900 °C a 1000 °C.	35
Obrázek 26: Spektrum rentgenového záření odráženého ze vzorku materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 800 °C.	36
Obrázek 27: Spektrum rentgenového záření odráženého ze vzorku materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 900 °C.	36
Obrázek 28: Spektrum rentgenového záření odráženého ze vzorku materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 1000 °C.	37
Obrázek 29: Zobrazení rozložení prvku v ploše materiálu, vlevo je materiál žíhaný při 1000 °C a vpravo při 800 °C (mangan - červená, kyslík - zelená, nikl - modrá).	37
Obrázek 30: Rozložení jednotlivých prvků v ploše u materiálu žíhaného při 800 °C (mangan - červená, kyslík - zelená, nikl - modrá).	38
Obrázek 31: Rozložení jednotlivých prvků v ploše u materiálu žíhaného při 800 °C (mangan - červená, kyslík - zelená, nikl - modrá).	38
Obrázek 32: Průběh měřicího signálu u cyklické voltametrie, vlevo vstupní signál a vpravo obecná výstupní katodická anodická křivka (voltamogram) . [4]	39
Obrázek 33: Průběh prvních cyklů nabíjení - vybíjení jednotlivých katodových materiálů $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaných při různých teplotách.	40
Obrázek 34: Závislost potenciálu katodových materiálů $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ na vybíjecí kapacitě v druhém cyklu.	41
Obrázek 35: CV katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného za teploty 1000 °C, při scan rate 0,5mV/s.	42
Obrázek 36: Závislost kapacity katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného při 1000 °C na cyklování při zatíženích 0,5 C, 1 C, 2 C a 5 C.	43
Obrázek 37: CV katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného za teploty 900 °C, při scan rate 0,5mV/s.	44
Obrázek 38: Závislost kapacity katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného při 900 °C na cyklování při zatíženích 0,5 C, 1 C, 2 C a 5 C.	44
Obrázek 39: CV katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného za teploty 800 °C, při scan rate 0,5mV/s.	45
Obrázek 40: Závislost kapacity katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného při 800 °C na cyklování při zatíženích 0,5 C, 1 C, 2 C a 5 C.	46
Obrázek 41: Porovnání dosažených kapacit katodových materiálů $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ připravených za rozdílných teplot žíhání (800 °C, 900 °C a 1000 °C) při dlouhodobém cyklování s průběžně se měnícím zatížením.	47
Obrázek 42: Srovnání druhého cyklu CV jednotlivých katodových materiálů žíhaných rozdílnými teplotami (800 °C, 900 °C a 1000 °C).	49

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Složení pasty s aktivní hmotou</i>	<i>31</i>
<i>Tabulka 2: Shrnutí výsledku prvkových analýz jednotlivých vzorku materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při různých teplotách druhého stupně žhání.</i>	<i>37</i>
<i>Tabulka 3: Hmotnosti elektrod a vypočtené nabíjecí proudy.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 4: Zjištěné vybíjecí kapacity katodových materiálů v prvních dvou cyklech.</i>	<i>41</i>
<i>Tabulka 5: Naměřená maxima vybíjecích kapacit katodových materiálů během cyklování při zatížení 0,5 C, 1 C, 2 C a 5 C a jejich procentuální vyjádření vůči prvnímu cyklu.</i>	<i>48</i>

1 ÚVOD

Hlavním trendem posledních desetiletí v oblasti elektroniky a elektrotechniky byla miniaturalizace a snižování požadavků na napájení všemožných zařízení a s tím související možnost zhotovit tyto zařízení jako mobilní. Příkladem mohou být například osobní počítače, jež se v uplynulých dvaceti letech, dokázaly dostat z kanceláří a domácností do kapes naprosté většiny populace ve vyspělých částech světa v podobě mobilních telefonů.

Důsledkem tohoto trendu je obrovská poptávka po mobilních zdrojích energie v podobě různých typů akumulátorů, které jsou nedílnou součástí praktický jakéhokoli běžně používaného mobilního zařízení, ať už se jedná o laptop, chytrý telefon, tablet, fotoaparát atd.

V průběhu času se u těchto zařízení vystřídalo mnoho typů akumulátorů od nikl-kadmiových, nikl-metal hydridových až po moderní lithium-polymerové a lithium-iontové, právě posledním jmenovaným typem akumulátoru se tato práce bude blíže zabývat.

Lithium-iontové akumulátory jsou v dnešní době asi nejčastěji používaným typem akumulátoru ve spotřební elektronice a nejen tam, jelikož se začínají stále častěji využívat jako zdroj napájení pro elektromobily případně hybridní automobily. Tento typ akumulátoru je stále populárnější mezi výrobci především díky velmi vysoké hustotě uchovávané energie ve vztahu ke své hmotnosti, objemu a dalším vlastnostem, jež jej zvýhodňují oproti ostatním typům článku, které budou rozebrány teoretické části práce.

Ovšem se stále zvyšujícími se požadavky na výdrž a rozměry akumulátorů v elektronice a automobilovém průmyslu vzniká postupem času tlak na další zlepšení vlastností lithium-iontových akumulátorů a to především v možnosti rychlejšího nabíjení a dalším zvyšováním kapacity. Jedna z cest jak těchto požadavků dosáhnout se skrývá ve využití pokročilých katodových materiálů, jakým je například $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ namísto nejrozšířenějšího katodového materiálu LiCoO_2 .

Právě katodový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ bude v práci podrobně prozkoumán a to především díky svým potencionálně velmi výhodným vlastnostem jako je vysoké nominální napětí okolo 4,7 V, což při teoretické kapacitě 147 mAh.g^{-1} znamená zvýšení energetické hustoty oproti běžným katodovým materiálům o 20 % a dalším jako je dlouhodobá stabilita při cyklování a možnosti dlouhodobé zatížitelnosti vysokými proudy.

2 ELEKTROCHEMICKÉ ZDROJE PROUDU

2.1 Základní pojmy

Elektrochemický neboli galvanický článek

Je tvořen zápornou a kladnou elektrodou a elektrolytem, se kterým jsou obě elektrody ve styku. Při provozu galvanického článku probíhají elektrochemické reakce, což jsou chemické reakce s účastí elektronů, přičemž směr toků elektronů určuje, zda je článek ve stavu vybíjení či naopak nabíjení. Pokud je směr proudění elektronů přirozený, což znamená od kladné elektrody k záporné je článek ve stavu vybíjení. V případě, že směr proudění elektronů je obrácený vlivem vnějšího elektrického proudu nachází se článek ve stavu nabíjení. [1]

Záporná elektroda neboli anoda

Je tvořena materiálem, který v případě, že je článek ve stavu vybíjení oxiduje a uvolňuje elektrony. Vyznačuje se záporným elektrodovým potenciálem. [1]

Kladná elektroda neboli katoda

Je tvořena materiálem, který v případě, že je článek ve stavu vybíjení elektrony přijímá a tím se redukuje. Vyznačuje se kladným elektrodovým potenciálem. [1]

Elektrolyt

Je látka kapalného nebo tuhého skupenství, která má schopnost se štěpit na kationty a anionty neboli nabitě částice, které umožňují vedení proudu mezi elektrodami článku. [1]

Separátor

Je zpravidla perforovaný nebo pórovitý izolační materiál obvykle v podobě tkaniny, fólie či desky, který je vůči elektrolytu i všem ostatním složkám článku chemicky stály a svou přítomností zabraňuje zkratu mezi elektrodami opačné polarity. [1]

Aktivní hmota

Materiál, který při stavu vybíjení článku uvolňuje prostřednictvím chemické reakce akumulovanou elektrickou energii. Během nabíjení se naopak vrací do původního stavu. [1]

Reaktant

Je aktivní hmota anody nebo katody. [1]

Cyklus

Proces během, kterého dojde k vybití článku a jeho opětovnému nabití nebo naopak. [1]

Kapacita a watthodinová kapacita článku

Kapacita je elektrický náboj daného článku, který se udává v ampérhodinách. Watthodinová kapacita článku se rovná násobku ampérhodinové kapacity daného článku průměrným vybíjecím napětím. [1]

2.2 Rozdělení galvanických článků podle principu a funkce

Galvanické články se dělí na tři skupiny podle principu a funkce a to konkrétně na články primární, sekundární (akumulátory) a články palivové, kterými se ale dále tato práce zabývat nebude. [1]

2.2.1 Primární články

Jsou elektrochemické zdroje proudu, jež obsahují určité svou konstrukcí omezené množství reaktantů, které se účastní elektrodových reakcí. Tento typ článku po vybití, neboli po spotřebování elektrické energie uložené v aktivním materiálu ztrácí svoji funkčnost a produkty reakce nelze převést zpět v aktivní materiály vystavením článku vnějšímu elektrickému proudu. Jedná se tedy o články na jedno použití.

Mezi nejrozšířenější primární články patří takzvané burelové články se solným nebo alkalickým elektrolytem, zinkovou anodou a katodou z oxidu manganičitého, jehož starším českým názvem je právě burel, po němž jsou tyti články pojmenovány. [1]

2.2.2 Sekundární články neboli akumulátory

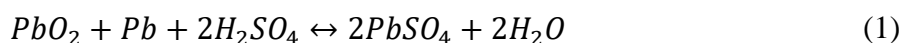
Jsou elektrochemické zdroje proudu, jež rovněž jako primární články obsahují pouze omezené množství reaktantů, avšak na rozdíl od primárních článků, lze produkty reakce vzniklé při vybíjení sekundárních článků převést zpět na reaktanty původní pomocí vnějšího elektrického proudu. Jedná se tedy o články nabíjitelné a odtud také pochází jejich označení jako akumulátory, protože při nabíjení těchto článků dochází k akumulaci dodávané elektrické energie ve formě energie chemické.

Akumulátory lze dále dělit podle použitého elektrolytu na alkalické (např. Ni-Cd, Ni-MH, Ag-Zn atd.), kyselé (olověné) a akumulátory s tuhými případně roztavenými elektrolyty. [1]

2.3 Klasifikace sekundárních článků

2.3.1 Olověné akumulátory

Patří mezi nejčastěji používané elektrochemické zdroje proudu a ve světovém měřítku tvoří cca 60 % všech vyrobených baterií. Aktivní materiál záporné elektrody je tvořen porézním olovem a katoda je tvořena oxidem olovičitým (PbO_2), elektrolytem je u těchto akumulátorů kyselina sírová zředěná vodou. Při nabíjení a vybíjení olověných akumulátorů dochází k oxidačně redukčním dějům, které lze popsat chemickou rovnicí:



U těchto článků nedochází k nežádoucím chemickým reakcím při procesu cyklování. Hlavními výhodami těchto článků jsou poměrně vysoká životnost a nízká cena, jež jsou hlavními příčinami jejich vysoké popularity, další výhodou je spolehlivost v širokém teplotním rozsahu. Naopak mezi nevýhody těchto článků patří nízká měrná energie a vlastní energie akumulátoru. Akumulátory tohoto typu lze rozdělit z hlediska konstrukce na dva druhy a to:

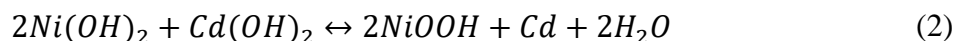
- Olověné akumulátory se zaplavenými elektrodami
- Ventilem řízené olověné akumulátory neboli VRLA

U akumulátoru se zaplavenými elektrodami je přítomný elektrolyt (kyselina sírová) v kapalně formě. Tyto akumulátory mají takzvaný plnicí a plynovací prostor pro únik vznikajících plynů při elektrolýze vody obsažené v elektrolytu. Hladina elektrolytu se během jeho provozu pohybuje v plnicím prostoru a jeho hladina nesmí poklesnout pod úroveň horní hranice elektrod, jinak dochází k nezvratnému poškození akumulátoru.

Ventilem řízení neboli VRLA akumulátory neobsahují elektrolyt v kapalném skupenství a díky tomu je možné s nimi pracovat v různých polohách. Elektrolytem u těchto akumulátoru je kyselina sírová ve formě aerosolu a řídicí ventily slouží k zabránění úniku elektrolytu a udržování přetlaku nezbytného pro jeho správnou činnost. [1]

2.3.2 Nikl-kadmiové akumulátory

Článek je tvořen zápornou elektrodou ve formě houbovitého kadmia, aktivním materiálem kladné elektrody je oxihydroxid niklu (NiOOH), elektrolytem je hydroxid draselný (KOH) a separátor obvykle tvoří nylonová vlákna případně polypropylen. Během cyklování dochází k oxidačně redukčním dějům, které lze popsat chemickou rovnicí:

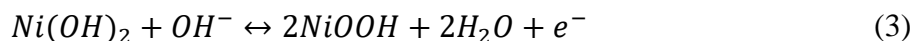


Elektrody se vyznačují vysokou stabilitou, díky tomu nedochází k ubývání aktivního materiálu, což má za následek dlouhou životnost článku a vysokou stabilitu napětí při vybíjení článku. Mezi hlavní přednosti těchto článků je, jak vyplývá z přechozího textu, dlouhá životnost, skladovatelnost, schopnost pracovat v širokém rozsahu teplot, možnost rychlého nabíjení a vybíjení a vysoká odolnost proti přebíjení. Nevýhodou je ovšem přítomnost kadmia, které je vysoce toxické a navíc poměrně drahé, dále také nižší nominální napětí článku.

Články se vyrábí v různých provedeních jako uzavřeném neboli válečkovitém, prizmatickém a knoflíkovém. Využití tyto články nacházejí obvykle v pomocných energetických zdrojích, v mobilních zařízeních, jako startovací akumulátory a v mnoha dalších aplikacích. [1]

2.3.3 Nikl-hydridové akumulátory

Aktivním materiálem kladné elektrody článku je opět oxihydroxid niklu jako u nikl-kadmiových akumulátorů, avšak záporná elektroda je tvořena slitinou kovů, jež mají schopnost absorbovat vodík do své krystalové mřížky. Slitina, kterou je tvořen aktivní materiál záporné elektrody může obsahovat například titan, zirkon, nikl, chrom, kobalt, železo, mangan a případně další drahé kovy. Hydridy kovů mají oproti kadmiu vyšší měrnou energii, díky čemuž je možné zmenšit objem záporné elektrody v článku a naopak zvětší objem elektrody kladné, což má za následek vyšší kapacitu článku. Elektrolytem je opět roztok hydroxidu draselného a separátor je tvořen obvykle syntetickými vlákny. Při cyklování akumulátoru dochází k těmto oxidačně redukčním dějům:



Mezi hlavní výhody nikl-kadmiových článků patří vysoká kapacita a ekologická výroba v porovnání s nikl-kadmiovými články, dále delší skladovatelnost v kterémkoli stádiu nabití a vyšší doba života. Negativem je v prvé řadě paměťový efekt, samovybíjení a vyšší výrobní náklady záporné elektrody. [1]

2.3.4 Lithiové akumulátory

Sekundární lithiové články prošly během času mnoha různými výzkumy z hlediska jejich vlastní konstrukce a také chemie, které měly za cíl vyvinout spolehlivý a bezpečný dobíjitelný článek s vysokou životností a energetickou hustotou. Lithiové akumulátory lze dělit na pět základních skupin:

- 1) Akumulátory s katodou pevného skupenství s kapalným organickým elektrolytem, jež využívají interkalačních sloučenin jako kladnou elektrodu a kovové lithium jako elektrodu zápornou.
- 2) Akumulátory s katodou v pevném skupenství s polymerním elektrolytem, jež využívají interkalačních sloučenin jako kladnou elektrodu a kovové lithium jako zápornou elektrodu.
- 3) Akumulátory s anorganickým elektrolytem, jež používají, tuhý oxidačně redukční pár pro katodu a kovové lithium pro zápornou elektrodu.
- 4) Akumulátory s kapalným organickým nebo polymerním elektrolytem, které využívají slitin lithia pro zápornou elektrodu a různé typy katodových materiálů, včetně polymerů.
- 5) Lithium iontové Akumulátory, které využívají interkalačních sloučenin jak pro zápornou tak pro kladnou elektrodu a kapalný nebo polymerní elektrolyt. [1]

3 LITHIUM-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Na rozdíl od lithiových baterií neobsahují lithium-iontové akumulátory lithium v pevném skupenství. V jejich případě se kladná i záporná elektroda skládá z interkalačních sloučenin lithia. Během nabíjení a vybíjení těchto akumulátorů dochází k přenosu lithiových iontů Li^+ z kladné elektrody na zápornou a naopak. Jelikož pohyb iontů v těchto akumulátorech lze přirovnat k houpání lze v literatuře narazit na označení těchto akumulátorů pod názvem swing (houpačka) případně rocking-chair (houpací křeslo).

3.1 Historie lithium-iontových akumulátorů

Jelikož lithium disponuje vysokým elektrochemickým potencionálem, což jej předurčuje k využití v elektrochemických zdrojích proudu, byly objeveny už během šedesátých let dvacátého století první primární lithiové články. Již první vyrobené články vynikaly v mnoha ohledech:

- Vysoká kapacita
- Vysoká měrná energie
- Nízká míra samovybíjení a s tím spojená dlouhá životnost

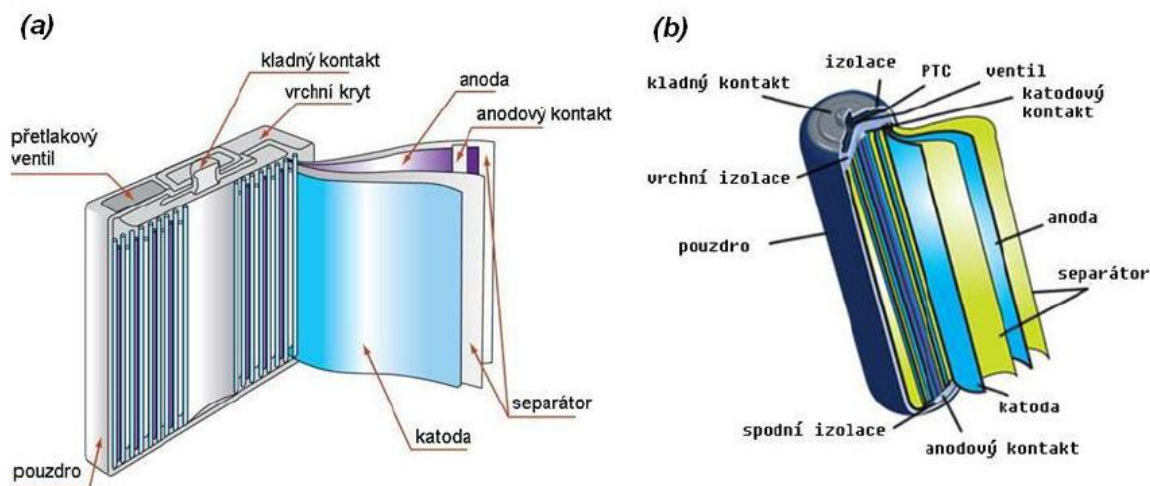
Začátkem sedmdesátých let byly testovány a vyráběny nové typy elektrod, kdy kladnou elektrodu tvořil sulfid kovu a záporná elektroda byla zhotovena z kovového lithia. Toto řešení ovšem trpělo zásadním nedostatkem, docházelo totiž k vytváření neaktivního filmu na záporné elektrodě zapříčiněné reakcí kovových iontů materiálu kladné elektrody s lithiem. Takto vzniklý tenký film izoloval anodu od elektrolytu a zamezoval správné funkci lithiového článku.

Další pokusy s katodovými materiály v průběhu následujícího desetiletí vedly v roce 1985 k objevu akumulátoru pod názvem Molicel s katodou MoS_2 , jež se stal milníkem v historii lithiových akumulátorů. Později byl vyvinut prototyp článku Molicel s novou MnO_2 katodou, jež byl využíván koncem osmdesátých let jako zdroj napájení přenosných telefonů. Bohužel tento typ akumulátorů byl po bezpečnostních incidentech stažen s trhu.

S prvními akumulátory pod označením lithium-iontové přišla firma Sony. Technologie těchto akumulátorů spočívala ve využití oxidu kobaltu a lithia ve formě LiCoO_2 pro katodu a grafitický uhlík pro zápornou elektrodu článku. Prvním výrobkem uvedeným na trh využívající tuto technologii byl mobilní telefon HP-211. Postupem času se tento typ akumulátorů dočkal rozšíření do široké oblasti přenosné elektrotechniky. [1] [2]

3.2 Konstrukce

Jakýkoli lithium iontový článek se skládá se záporné elektrody, která je tvořena různými typy materiálu na bázi uhlíku, které mají schopnost vázat ionty lithia (tzv. interkalace), dále kladnou elektrodou, jež je tvořena interkalačními látkami, což jsou různé typy krystalických materiálů, které slouží během nabíjení akumulátoru jako zdroj lithia.



Obrázek 1: Příklad konstrukce lithium iontových akumulátorů, a) prizmatické, b) spirálové. [6]

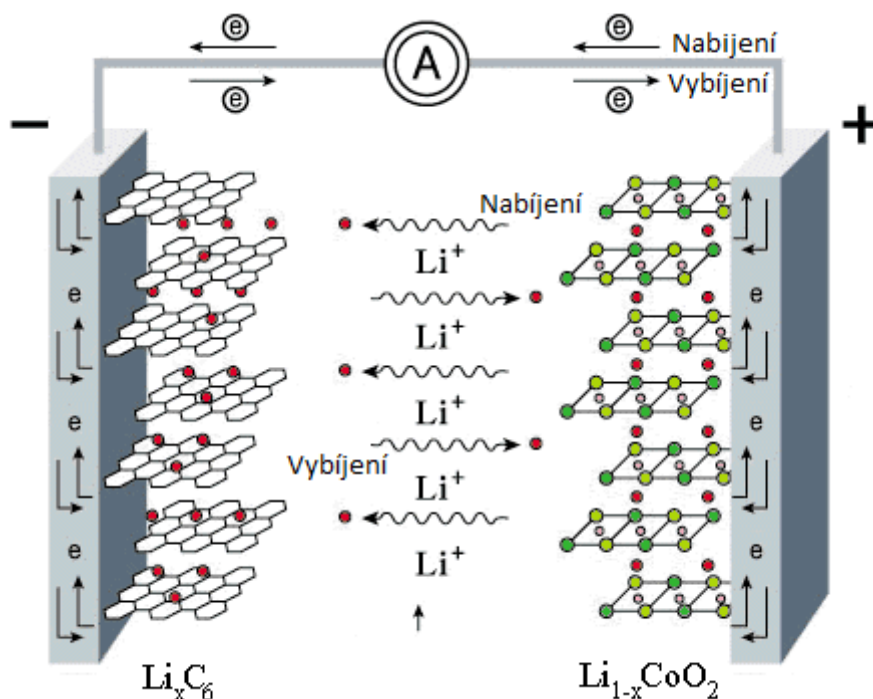
Při elektrochemických reakcích během cyklování tyto interkalační látky způsobují přesun lithiových iontů mezi elektrodami. Nedílnou součástí každého lithium iontového akumulátoru je také separátor, což je ve své podstatě izolant, který slouží pro oddělení kladné elektrody od záporné, obvykle je tvořen nylonovou plstí nebo tkaným nylonem. Separátor musí být velmi porézní, aby byla zajištěna co největší iontová propustnost elektrolytu.

Poslední součástí je elektrolyt, jehož úkolem je zajištění přenosu náboje v článku mezi elektrodami. Elektrolyt lithium iontových akumulátorů je obvykle tvořen lithnými solemi případně organickými rozpouštědly, které jsou schopny rozpustit chemické sloučeniny, jež zajistí iontovou vodivost. V největší míře je jako vodivostní sůl využíván chloristan lithný (LiClO_4) nebo lithium hexafluorofosfát lithný (LiPF_6) [8]

3.3 Interkalační proces

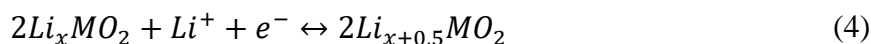
Jedná se o proces během, kterého jsou lithné ionty reversibilně interkalovány nebo naopak deinterkalovány do hostitelského materiálu, aniž by docházelo k podstatným změnám v jeho struktuře. Kladná elektroda lithium iontových akumulátorů bývá obvykle tvořena oxidy kovů s vrstevnatou případně tunelovou strukturou a záporná z grafitu, což je v podstatě uhlík s vrstevnatou strukturou.

Pokud je akumulátor v režimu nabíjení dochází k oxidaci kladné elektrody a naopak k redukci elektrody záporné. Při tomto ději jsou lithné ionty odebírány z katody a vpravovány do záporné elektrody článku jak je možno vidět na *obrázku 2*. Rovnice (4) a (5) potom popisují chemické reakce, které probíhají při tomto procesu.

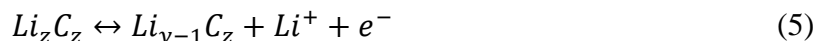


Obrázek 2: Princip přenosu volných iontů při nabíjení a vybíjení. [11]

Děje na kladné elektrodě článku, kde M představuje některý z kovů, který tvoří aktivní sloučeninu elektrody:



Děje na záporné elektrodě článku:



3.4 Hlavní výhody a nevýhody lithium iontových akumulátorů

3.4.1 Výhody

- 1) Poměrně nízká hmotnost.
- 2) Dlouhá životnost (vydrží i více než 1000 cyklů při udržení 80 % původní kapacity).
- 3) Široký rozsah pracovních teplot.
- 4) Vysoká měrná energie (teoretický až 800 Wh/kg u vysokonapěťových materiálů).
- 5) Nepřítomnost paměťového efektu.
- 6) Nízká úroveň samovybití (obvykle méně než 8 % za měsíc).
- 7) Možnost zhotovení v širokém spektru tvarů a velikostí.
- 8) Není nutná údržba.
- 9) Možnost poměrně rychlého nabití

3.4.2 Nevýhody

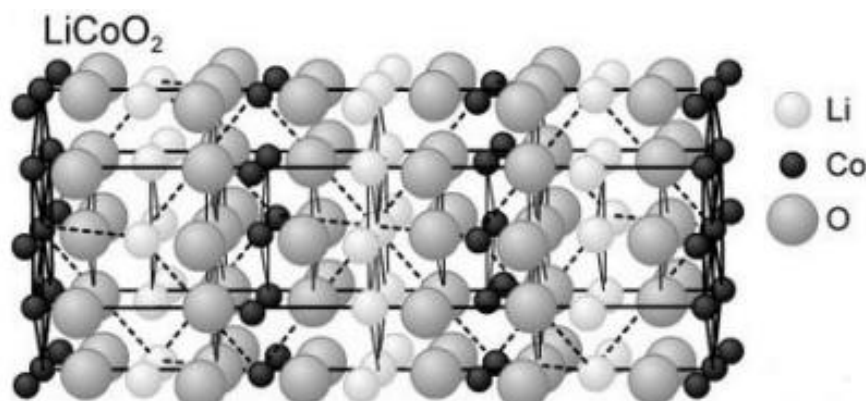
- 1) Poměrně vysoké výrobní náklady.
- 2) Degradace za vysokých teplot.
- 3) Nezbytnost zakomponování ochranných obvodů
- 4) Ztráta kapacity při přebíjení článku.
- 5) Nebezpečnost pokud dojde k poškození pouzdra článku
- 6) Pokud dojde k vybití článku pod 2 V, článek přestane fungovat.

3.5 Materiály kladné elektrody

3.5.1 LiCoO₂

Lithium iontové akumulátory s katodovými materiály na bázi oxidů kovového lithia, byly předmětem zkoumání, především díky svému vysokému napětí (3,88V proti lithiu) a měrné energii několik desetiletí. Akumulátory tohoto typu se také staly prvními, které zaznamenaly komerční úspěch, poté co firma sony na začátku devadesátých let zkombinovala katodový materiál LiCoO₂ s uhlíkovou anodou, přičemž tato konstrukce dominuje trhu s lithium iontovými akumulátory do dnešních dnů. Využitím uhlíkové anody, která během reakce s lithiem tvoří sloučeninu LiC₆ se staly tyto články mnohem bezpečnější oproti článkům využívajícím čistého lithia a to z důvodu daleko menší pravděpodobnosti tvorby dendritů, které mohou způsobit zkrat článku.

Články tohoto typu jsou komerčně vyráběny ve vybitém stavu a před prvním použitím je nutné je nabít. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 274 mAh/g, ovšem reálně dosažitelná kapacita je relativně malá a pohybuje se jen okolo poloviny této hodnoty, protože jen přibližně polovina přítomného lithia může během cyklování reversibilně kolovat, aniž by docházelo ke ztrátám kapacity článku z důvodu strukturálních změn na katodě. Příprava materiálu LiCoO_2 je oproti ostatním katodovým materiálům mnohem snadnější, což je jedním z důvodů jeho vysokého rozšíření. [2]

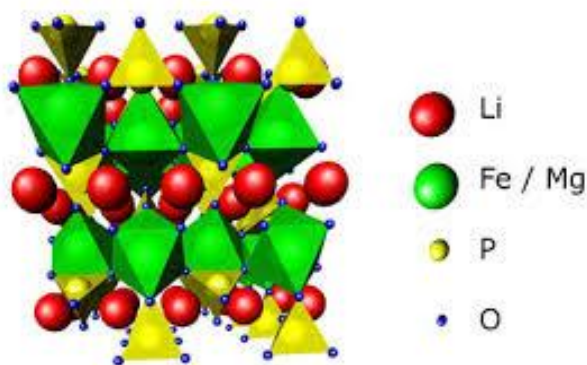


Obrázek 3: Vrstvená struktura katodového materiálu LiCoO_2 . [3]

Přestože katodový materiál LiCoO_2 stále na trhu s lithiovými akumulátory pro spotřební elektroniku stále dominuje je do budoucna jeho slabinou vysoká cena kobaltu, což znemožňuje využití tohoto materiálu pro aplikace velkých měřitek, mezi další nevýhody patří relativně krátká životnost, zatížitelnost a také teplotní nestabilita. Tyto nedostatky zapříčinily vznik mnoha dalších materiálů, které se snažily ho nahradit. [2]

3.5.2 LiFePO_4

Katodový materiál na bázi LiFePO_4 je velmi perspektivní především z hlediska příznivé ceny a dalších vlastností jako je vynikající teplotní a chemická stabilita, díky čemuž se u něj neprojevuje tak výrazně ztráta kapacity při dlouhodobém cyklování, při kterém rovněž vykazuje vysokou stabilitu, také manipulace s ním je bezpečnější než u nejrozšířenějšího materiálu LiCoO_2 . Napětí tohoto materiálu oproti lithiu je cca 3,4 V a jeho specifická kapacita se blíží 170 mAh/g.

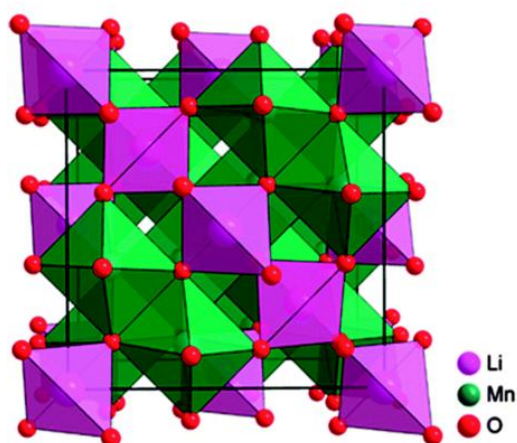


Obrázek 4: Struktura katodového materiálu LiFePO_4 . [4]

Hlavní nevýhodou tohoto katodového materiálu je jeho nízká elektrická vodivost při běžných teplotách, což způsobuje pomalá difuze lithia, proto bylo velmi obtížné přiblížit se teoretické kapacitě, které bylo možné dosáhnout pouze za poměrně vysokých teplot nebo při nízké proudové hustotě. Tento problém se vyřešil nanášením tenké vrstvy uhlíku na povrch LiFePO_4 , která způsobuje značné zlepšení elektrochemických vlastností tohoto materiálu. [2]

3.5.3 LiMn_2O_4

Katodový materiál na bázi LiMn_2O_4 patří mezi jedny z nejperspektivnějších a to z mnoha důvodů, mezi které patří například minimální toxicita a z toho vycházející šetrnost k životnímu prostředí a velmi nízké náklady na výrobu. Články využívající tohoto katodového materiálu disponují dobrými elektrochemickými vlastnostmi oproti LiCoO_2 mají vyšší rozsah pracovních teplot a mírně vyšší napětí vůči lithiu (dosahuje až 4,1 V). Další nespornou výhodou je vyšší odolnost proti namáhání.



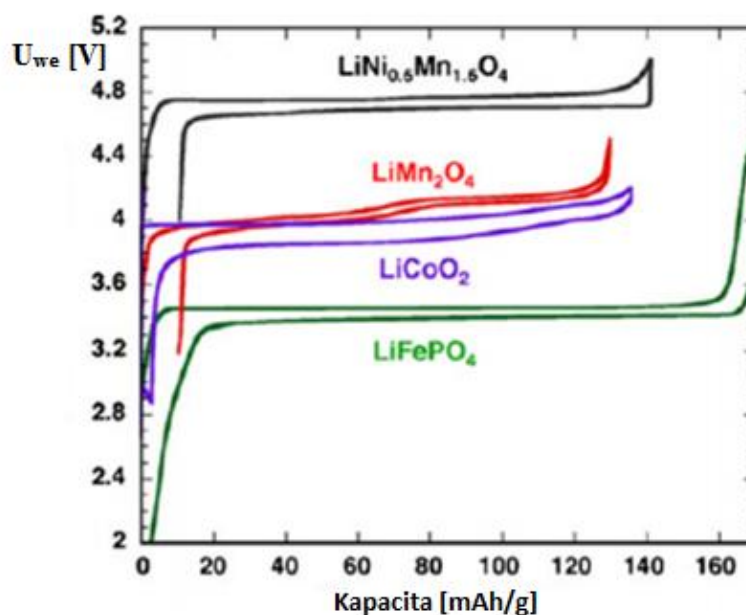
Obrázek 5: Struktura katodového materiálu LiMn_2O_4 . [13]

Hlavní nevýhodou tohoto materiálu je nezanedbatelný pokles kapacity při skladování článků v jakémkoli stavu nabití a při větším počtu cyklování, což je důvodem, proč nelze tento materiál využívat pro výrobu akumulátoru určených například pro spotřební elektroniku nebo případně elektromobily. Z těchto důvodů probíhá intenzivní výzkum zabývající se kombinací LiMn_2O_4 z dalšími materiály, které by zajistily odstranění těchto nedostatků. [2][4]

3.5.4 Vysokonapěťový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

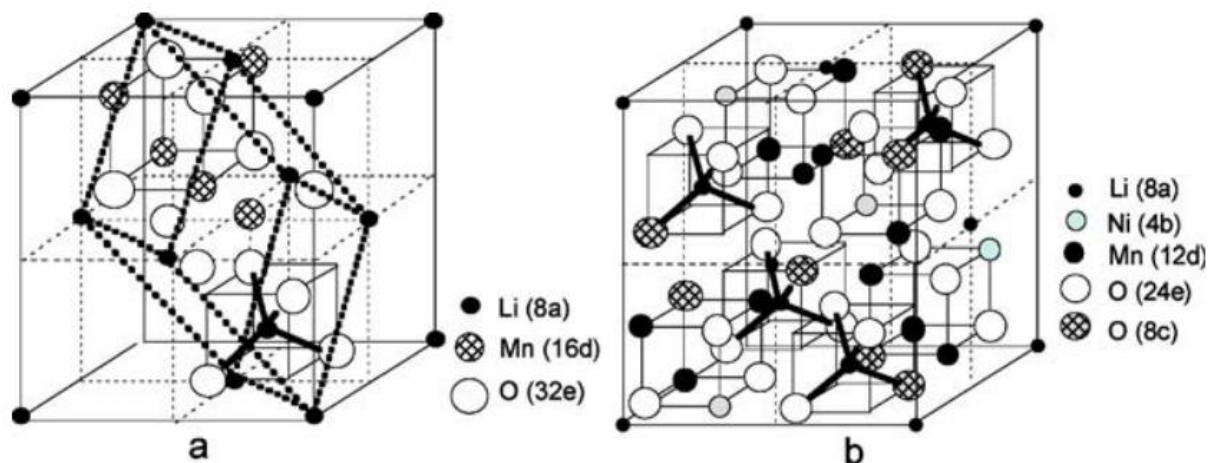
Katodový materiál na bázi $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ je jedním z velmi perspektivních vysoko napěťových materiálů a to především z důvodu vysoké energetické hustoty blížící se hodnotě 700Wh/kg, což je cirká o 20 % vyšší hodnota energetické hustoty než nabízí běžně používané lithium iontové akumulátory využívající kobaltitanu lithného a dokonce o 30 % vyšší než u materiálu LiFePO_4 . Takto vysokých hodnot energetické hustoty dosahuje tento materiál především díky poměrně vysokému článkovému napětí, které se pohybuje okolo 4,7 V, což je cirká o jeden volt více než u běžně používaných materiálů, přičemž teoretická kapacita materiálu se pohybuje těsně pod 150 mAh/g.

Materiál disponuje dobrou odolností proti zvýšenému proudovému zatížení, což je dáno jeho spinelovou strukturou. Právě díky této vlastnosti má materiál velkou perspektivu pro využití například v automobilovém průmyslu. Nevýhodou materiálu je stejně jako u oxidu manganatolihného, že dochází k rozpouštění manganu v elektrolytu během cyklování za vyšších teplot, což způsobuje vznik defektů a následný výrazný pokles kapacity při dlouhodobém cyklování. Dalším nedostatkem je také vznik nečistot (oxidy niklu) během syntézy materiálu za vysokých teplot.



Obrázek 6: Nabíjecí a vybíjecí charakteristiky materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ve srovnání s ostatními katodovými materiály. [5]

Materiál $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ může tvořit dva druhy krystalové struktury a to konkrétně kubickou plošně centrovanou (neuspořádaná) a kubickou prostou (uspořádaná) v závislosti na postupu syntézy.



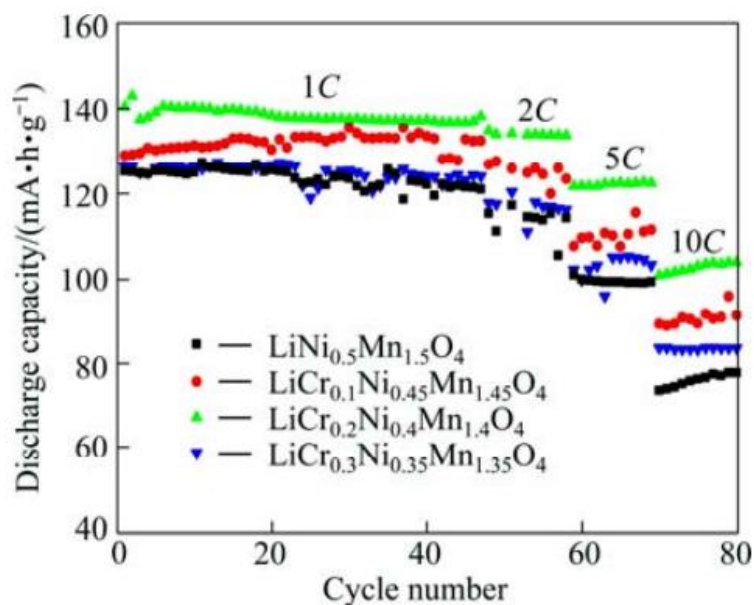
Obrázek 7: Dva typy struktur katodového materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, a) kubická plošně centrovaná (neuspořádaná), b) kubická prostá (uspořádaná). [16]

Struktura katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ má vliv také na jeho elektrochemické vlastnosti, které vyplývají ze skutečnosti, že během syntézy uspořádané formy katodového materiálu dochází ke snížení množství manganu Mn^{3+} z zároveň k jeho změně na Mn^{4+} , což vede k tomu, že během cyklování je v katodovém materiálu menší množství Mn^{3+} iontů. Změny poměrů těchto manganových iontů potom způsobují rozdílnost nabíjecích a vybíjecích charakteristik mezi oběma strukturami tohoto katodového materiálu. [6]

3.5.5 Dopování $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Jak bylo zmíněno v předcházející kapitole, materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nedisponuje uspokojivou stabilitou při dlouhodobém cyklování. Jako jedno z možných řešení tohoto nedostatku se nabízí takzvané dopování základního materiálu ionty různých kovů, které jsou schopny výrazně změnit jeho elektrochemické vlastnosti. Mezi materiály, které jsou ve výzkumech používány nejčastěji, patří především železo, ruthenium, měď, hliník a chrom.

Například při dopování základního materiálu chromem dochází, ke značnému zvýšení kapacity materiálu viz. *Obrázek 8*, kde jsou uvedeny závislosti kapacity základního materiálu a třech do různé míry chromem dopovaných materiálu na dlouhodobém cyklování.

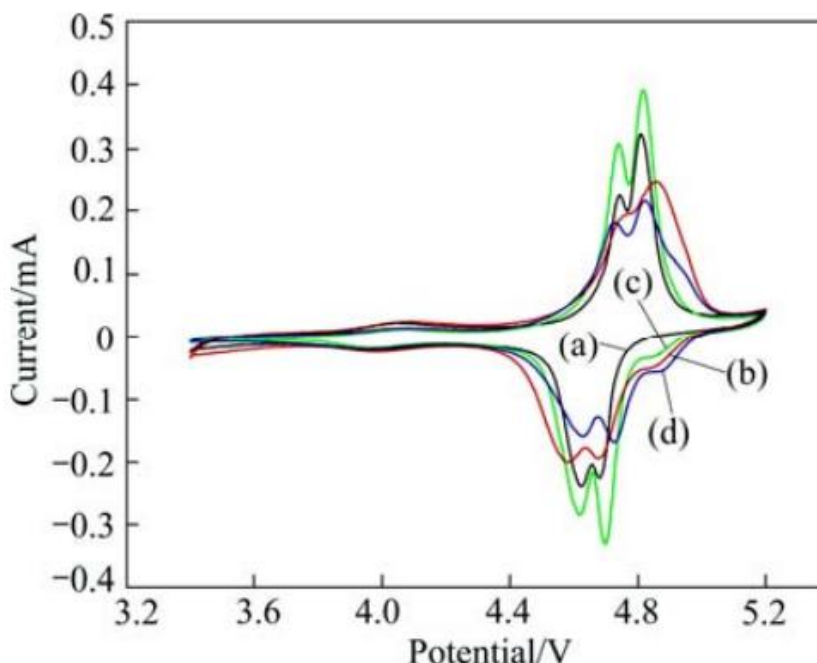


Obrázek 8: Vliv dopování základního materiálu, při cyklování. [13]

Z obrázku je patrné, že nejlepších výsledků dosahoval materiál $\text{LiCr}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$, který při cyklování proudem 1 C dosahoval kapacity okolo 140 mAh/g, naproti tomu základní materiál dosahoval kapacity cirká o 10 % nižší. Dopování ovšem nepřineslo materiálu pouze vyšší kapacitu, ale také značné zvýšení stability materiálu. Zatímco materiál $\text{LiCr}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$ si po všech 80 cyklech zachoval zhruba 75 % své původní kapacity, základní materiál si zachoval pouze cirká 65 %.

Zvýšená stabilita při cyklování je způsobena vyšší vazební energií mezi chromem a kyslíkem, než je tomu u vazeb mangan – kyslík, nikl – kyslík, což ve výsledku zvyšuje odolnost

spinelové struktury proti strukturální desintegraci během cyklování. Jak je vidět na *Obrázku 9* dopování materiálu chromem značně zvyšuje potenciál plata voltamogramu, což je způsobeno zapojení iontů chromu do reakce, kdy během cyklování dochází ke změně jejich valence z Cr^{3+} na Cr^{4+} . [13]



Obrázek 9: Vliv dopování na cyklickou voltametrii: černá (a) - $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, červená (b) - $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$, zelená (c) - $\text{LiCr}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,4}\text{O}_4$, modrá (d) - $\text{LiCr}_{0,3}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{1,35}\text{O}_4$. [13]

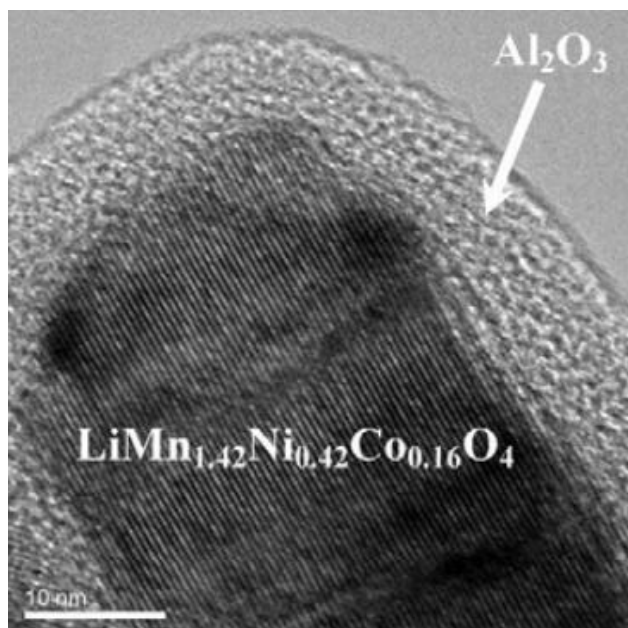
Velmi podobných výsledků lze dosáhnout při dopování materiálu hliníkem, který rovněž tvoří velmi silnou vazbu s kyslíkem.

3.5.6 Ochranné povlaky materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Aplikace ochranných povrchu na katodový materiál je další z možností jak zlepšit jeho elektrochemické vlastnosti. Katodový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se vyznačuje poměrně vysokou povrchovou reaktivitou s elektrolytem, což je způsobeno především jeho vysokými provozními napětími. Důsledkem toho je tvorba filmu pevného skupenství na rozhraní s elektrolytem, který způsobuje značné zhoršení extrakce nebo implementace lithiových iontů, což má negativní vliv na přenos náboje mezi elektrodami a také na samotnou kinetiku elektrochemických procesů.

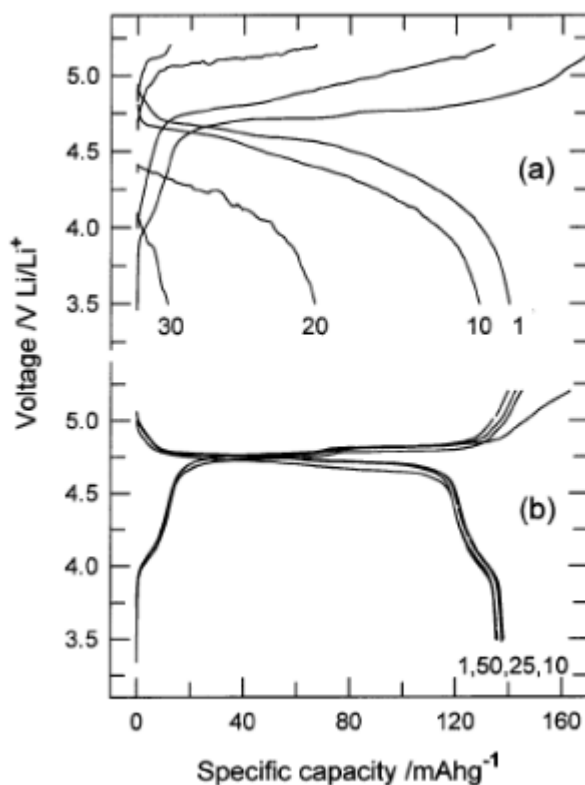
Úpravou povrchu katodového materiálu pomocí chemicky stabilnější sloučeniny, lze částečně těmito negativním důsledkům předcházet. Mezi nejčastěji používané sloučeniny pro ochranu povrchu katodového materiálu patří především oxidy typu Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 dále se také pro úpravu povrchů používá pokovení například zlatem nebo hořčíkem.

Použitím těchto ochranných povrchů, lze docílit značných zlepšení elektrochemických vlastností. Katodový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ s povrchovou úpravou Al_2O_3 , kterou je možno vidět na *Obrázku 10*, si uchová 99 % původní kapacity po 50 cyklech, na rozdíl od nemodifikovaného materiálu který svou kapacitu poměrně rychle ztrácí. [14]



Obrázek 10: Snímek katodového materiálu s ochranným povrchem tvořeným Al_2O_3 , pořízený transmisním elektronovým mikroskopem. [14]

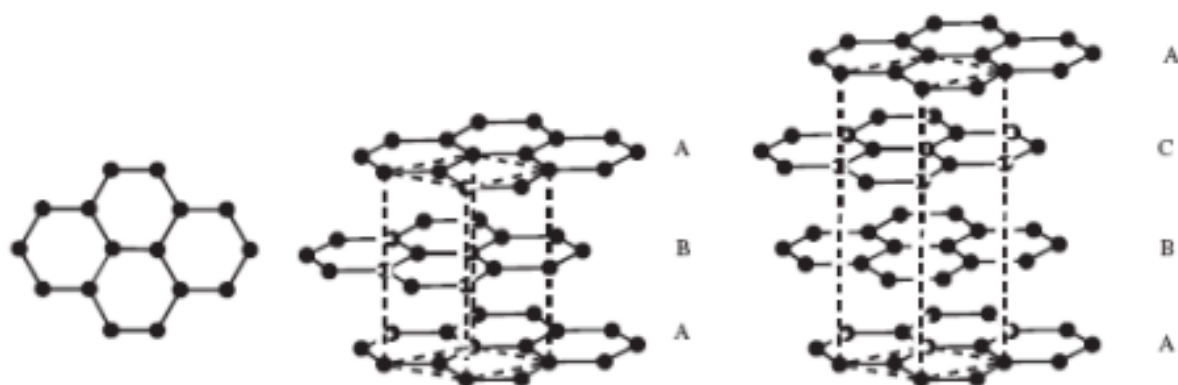
Na Obrázku 11 je možno vidět vliv povlaku tvořeného ZnO na stabilitu katodového materiálu při cyklování za zvýšené teploty. Zatímco katodový materiál $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ bez ochranného povlaku poměrně rychle ztrácí svou kapacitu, materiál modifikovaný ochranným povlakem je vůči cyklování mnohem odolnější.



Obrázek 11: Nabíjecí a vybíjecí křivky materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ při teplotě 55°C - (a) bez povlaku, (b) modifikovaný ZnO povlakem [15]

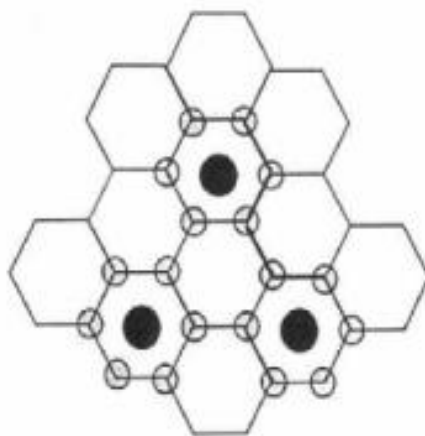
3.6 Materiály záporné elektrody

Prvním anodovým materiálem, který našel využití v lithiium iontových akumulátorech bylo kovové lithiium, ovšem od tohoto materiálu bylo později ustoupeno z důvodu bezpečnostních rizik, jako je jeho nestabilita při přebíjení nebo výbušnost při kontaktu vlhkostí a podobně. S těchto důvodů bylo tedy kovové lithiium počátkem osmdesátých let nahrazeno uhlíkem, který umožňoval interkalaci lithia a vykazoval strukturální stabilitu a obdobnou životnost jako kovové lithiium. Postupem času byly vyvinuty pokročilé uhlíkové materiály, které měly větší aktivní plochu při zachování stejných rozměrů a tím zvyšovaly kapacitu článku. V dnešní době existuje velmi široké spektrum katodových materiálu na bázi uhlíku počínaje přírodním uhlíkem až po průmyslově vyráběné uhlíkové materiály s nízkou ireversibilitou a vysokou konstantní kapacitou.



Obrázek 12: Struktura grafitu - vrstva (vlevo), 2H grafit (uprostřed), 3R grafit (vpravo). [8]

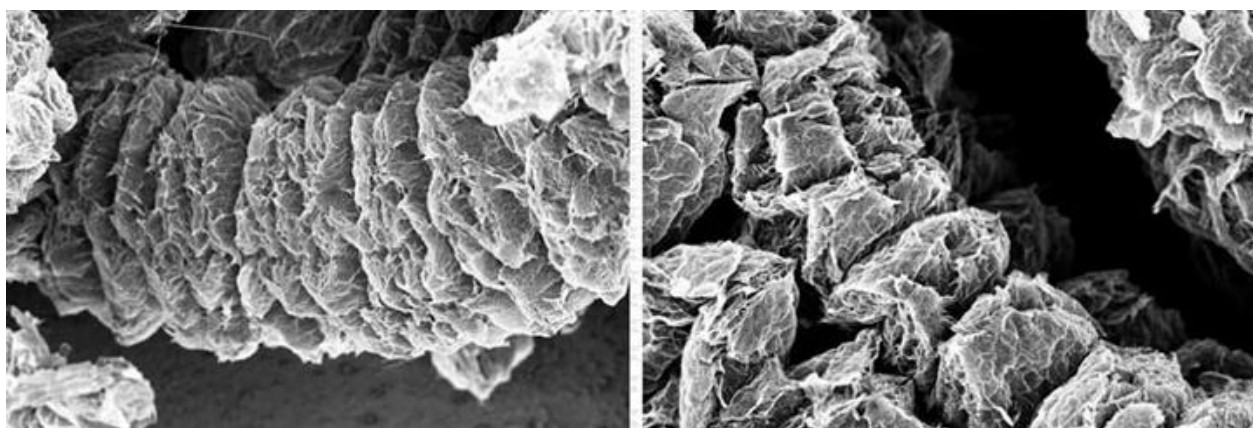
Stavebním kamenem uhlíkových materiálů jsou planární vrstvy z atomů, jež se nachází v hexagonální vazbě, což ve své podstatě odpovídá struktuře grafitu. Grafit lze obecně rozdělit na dva základní typy podle jeho strukturálního uspořádání a to konkrétně na 2H grafit a 3R grafit. Tyto dvě struktury grafitu se liší posunutím vlastních vrstev vůči sobě, přičemž 2H grafit tvoří dvojce navzájem posunutých vrstev, kdežto takzvaný klencový 3R grafit tvoří navzájem posunuté trojce vrstev, což je zobrazeno na Obrázku 12.



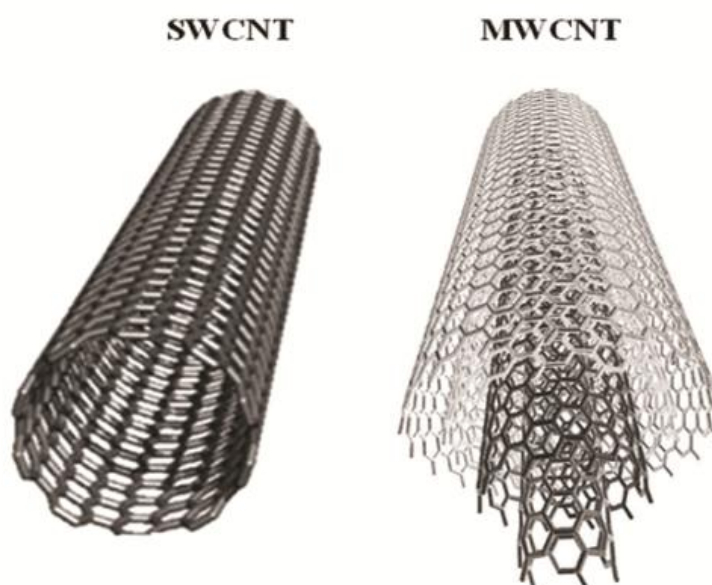
Obrázek 13: Interkalace lithiových iontů do struktury grafitu. [8]

Během procesu interkalace dochází v lithium iontových akumulátorech k začlenění iontů lithia do grafitové struktury, což je znázorněno na *Obrázku 13*. Jednotlivé ionty lithia jsou rozmístěny ve středech hexagonálně vázaných uhlíkových atomů, což odpovídá poměru jeden atom lithia na šest atomů uhlíku. Z tohoto poměru lze vyvodit teoretickou kapacitu materiálu, která je cirká 372 mAh/g.

Mezi další typy uhlíkových materiálu patří expandovaný grafit a uhlíkové nanotrubic. Expandovaný grafit vzniká tak, že se ponoří rozemletý surový grafit do roztoku kyseliny chromové a posléze do kyseliny sírové. Během tohoto procesu dojde k expanzi grafitu, při které se od sebe oddálí atomové roviny struktury. Dalším způsobem výroby expandovaného grafitu je smíchání surového grafitu s kyselinou sírovou v hmotnostním poměru 1:1, takto vzniklá směs se následně nechá v nerezovém reaktoru oxidovat padesátiprocentním peroxidem vodíku. Po ukončení reakce se vzniklá grafitová směs umístí do vakuové pece a nechá expandovat při teplotě 850 °C po dobu cirká půl minuty. [12]



Obrázek 14: Mikroskopický pohled na strukturu expandovaného grafitu. [10]



Obrázek 15: Průřez strukturou uhlíkových nanotubic vlevo jednovrstvá, vpravo vícevrstvá. [9]

Uhlíkové nanotrubic jsou materiálem, který začíná nacházet využití ve velmi mnoha oblastech lidské činnosti, především v elektrotechnice, díky svým výborným vlastnostem jako je například velmi malý elektrický odpor. V elektrodových materiálech se využívá především jejich obrovské plochy na jednotku hmotnosti, která se pohybuje v řádu $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Uhlíkové nanotrubic lze dělit na dva základní typy a to jednotěnné (SWCNT) a víceštěnné (MWCNT), průřez oběma typy nanotubic je zobrazen na *Obrázku 15*. [8]

4 PRAKTICKÁ ČÁST PRÁCE

4.1 Použitá zařízení

4.1.1 Kulový vibrační mlýn FRITZSCH PULVERISETTE 0

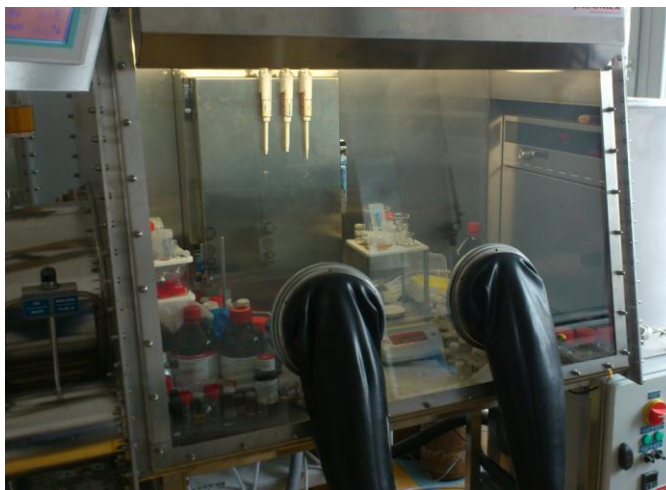
Jedná se o laboratorní mlýn, který slouží k rozemletí tvrdých materiálů na velmi jemné částice, přičemž jej lze také použít k homogenizaci past a emulzí, nebo také k vytváření směsí tvořených pevnými látkami. Tento laboratorní mlýn funguje na vibračním principu. Miska (hmoždír) je rozkmitána pomocí elektromagnetických sil, přičemž vibrace misky jsou přenášeny i na mlecí kouli v ní umístěnou, což vede ke vzniku rázů a tření mezi miskou a mlecí koulí. Hrubší částice mletého materiálu jsou drceny rázy mlecí koule a takto vznikající jemnější částice jsou rozměľňovány odvalováním mlecí koule po obvodu misky. [18]



Obrázek 16: Kulový vibrační mlýn PULVERISETTE 0.

4.1.2 Suchý box JACOMEX

Jedná se o suchý rukavicový box, což je uzavřená hermeticky utěsněná nádoba, určená pro manipulaci s objekty, jež vyžadují specifickou atmosféru (např. lithium). Vnitřní atmosféra boxu JACOMEX je tvořena inertním argonem s velmi malým podílem kyslíku a vody.



Obrázek 17: Suchý box Jacomex.

Rukavice, které jsou k němu připevněny, umožňují manipulaci s objekty uvnitř boxu, bez narušení jeho vnitřní atmosféry. Box je také vybaven přechodovou komorou s vývěvou, která slouží pro vkládání či odebírání objektů do boxu, bez toho aniž by docházelo k nežádoucímu promísení vnitřní atmosféry boxu s vnější atmosférou.

4.1.3 Potenciostat VMP3

Jedná se o šestnácti kanálovou potenciostatickou stanici firmy Bio-Logic. Zařízení umožňuje připojení pomocí USB nebo ethernetového portu ke stolnímu počítači, kde je pomocí standardně dodávaného softwaru EC-lab ovládáno, tento software obsahuje několik desítek analytických nástrojů a měřících technik. Potenciostat VMP3 je možné využít, kromě měření elektrochemických vlastností materiálů, také k měření koroze napájecích zdrojů nebo různých senzorů. [19]



Obrázek 18: Potenciostat VMP3

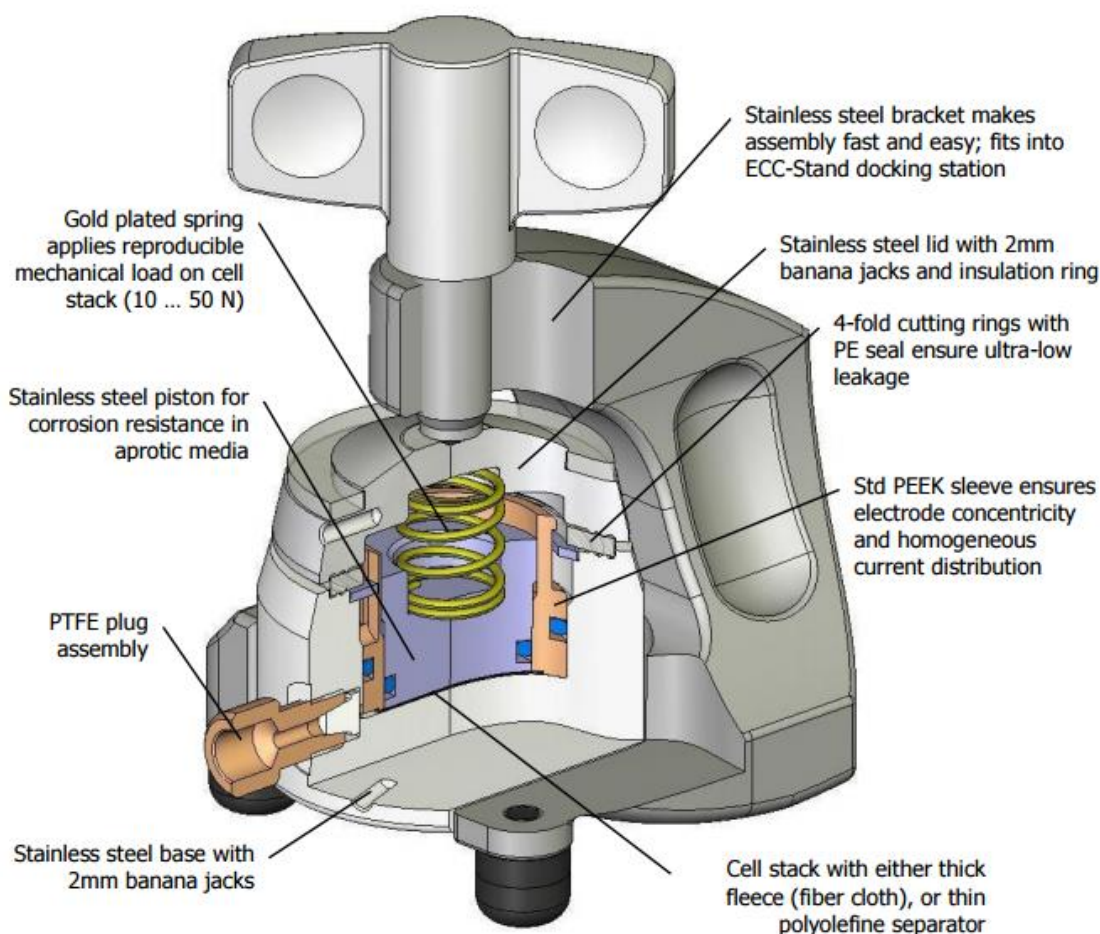
4.1.4 Elektrochemická testovací cela ECC-STD

Jedná se o standardní testovací celu, umožňující zjišťování charakteristik aprotických systémů a kondenzátorů v provedení se dvěma elektrodami, přičemž nejtypičtější aplikací je měření charakteristik elektrod vůči protielektrodě tvořené kovovým lithiem.

Měřicí cela se využívá nejen pro měření cyklické voltametrie akumulátorů, ale také pro zjišťování jejich životnosti. Na *Obrázku 19* je vyobrazen průřez celou včetně popisu jednotlivých součástí. [17]

Charakteristické vlastnosti měřicí cely:

- sendvičová struktura s komorou o průměru 18 mm
- relativně rychlá a snadná montáž a demontáž cely
- konzistentní mechanický přitlak elektrod
- vnitřní konstrukce cely z nerezové oceli a PEEK (polyether-ether-keton), což zabraňuje nežádoucím chemickým reakcím cely z elektrolytem
- těsnění tvořené PE podložkou
- jednoduché a bezpečné plnění cely elektrolytem



Obrázek 19: Průřez testovací celou ECC-STD [17]

4.2 Výroba katodových materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Celkově byly zhotoveny tři katodové materiály $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, které se od sebe liší pouze rozdílnou teplotou druhého stupně žíhání a to konkrétně 800 °C, 900 °C a 1000 °C. Katodové materiály byly vyrobeny pomocí metody takzvaného dvoustupňového žíhání za použití tří prekurzorů (uhličitan lithný, uhličitan manganatý a oxid nikelnatý), přičemž látkové množství jednotlivých prekurzorů bylo stanoveno na 0,02 mol. V následující podkapitole je popsán podrobný popis výroby katodových materiálů.

4.2.1 Postup přípravy katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Pro každý ze tří vyrobených katodových materiálů se níže uvedený postup výroby znovu opakoval pouze z jediným rozdílem ve čtvrtém bodě, kdy se pro každý z vyráběných materiálu použila jiná teplota druhého stupně žíhání.

- 1) Velmi přesné navážení množství jednotlivých prekurzorů a jejich následné smíchání ve vialce.
- 2) Mletí vzniklé směsi v kolovém mlýně po dobu 4 hodin, kde došlo k důkladnému rozemletí a homogenizaci směsi.
- 3) Žíhání směsi při teplotě 600 °C po dobu 10 hodin, přičemž náběh na pracovní teplotu pece byl nastaven na 3 °C/min z důvodu omezení teplotního šoku, který může způsobovat nežádoucí změny ve struktuře materiálu.
- 4) Po vychladnutí byla směs znovu žíhána, tentokrát ovšem při teplotě 800 °C, 900 °C nebo 1000 °C po dobu 15 hodin s náběhem 3 °C/min ze stejného důvodu jako při předchozím kroku.
- 5) Po vychladnutí byl připravený materiál vysypán s žíhací korundové nádoby do vialky, kde čekal na své další využití.

4.2.2 Postup přípravy pasty s aktivní hmotou

Před samotnou výrobou zkušebních elektrod bylo potřeba nejdříve vyrobit pastu, která by šla nanést na hliníkovou fólii. Pasta byla vytvořená následujícím způsobem:

- 1) Odměření přesného množství rozpouštědla NMP, které bylo následně nalito do vialky
- 2) Do vialky s rozpouštědlem bylo přidáno PVDF, které v pastě slouží jako pojivo a vyčkalo se do jeho úplného rozpuštění.
- 3) Následně byl přidán práškový grafit Super-P, který slouží pro zvodivění pasty a samotný aktivní materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.
- 4) Vzniklá směs byla ponechána na elektromagnetické míchačce po dobu cca. jednoho dne, aby došlo k důkladnému promísení směsi.
- 5) Celý postup byl opakován pro každou ze tří vyrobených aktivních hmot s různou teplotou druhého stupně žíhání.

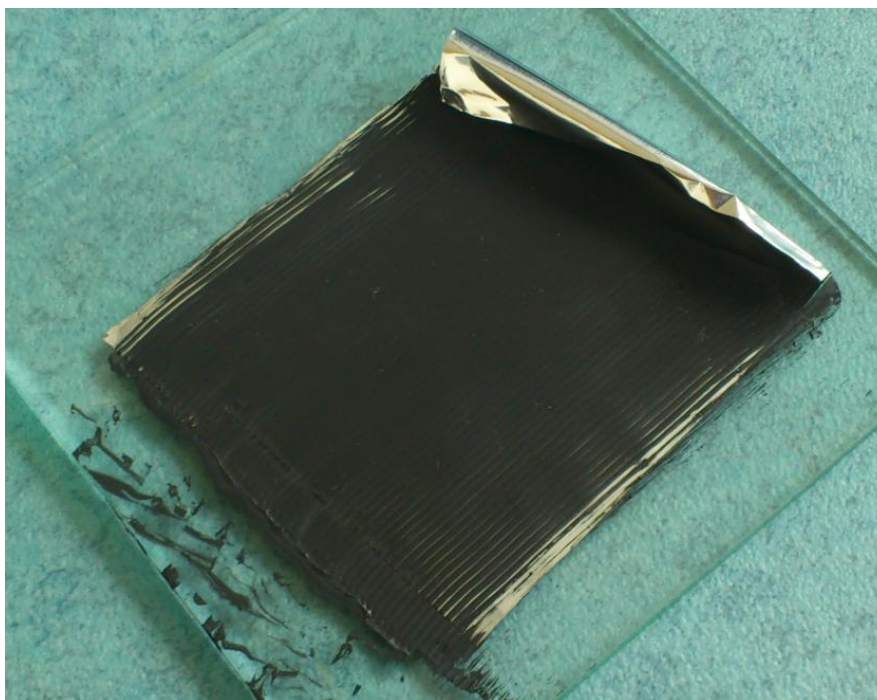
Celková hmotnost připravované pasty byla bez rozpouštědla stanovena na 0,4 g, přičemž procentuální zastoupení jednotlivých složek je uvedeno v *Tabulce 1*.

Tabulka 1: Složení pasty s aktivní hmotou

Složka	Procentuální zastoupení	Výsledná hmotnost [g]
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	80	0,32
PVDF	10	0,04
Super-P	10	0,04
Rozpouštědlo NMP	$V_{\text{nmp}} = 1800 \mu\text{l}$	

4.2.3 Postup výroby zkušební elektrody

V předchozím kroku vytvořená pasta byla nanесena pomocí speciální tyče pro tvorbu tenkých vrstev na hliníkovou fólii určenou pro výrobu elektrod, která byla předem vyrovnána a nalepená na skleněnou tabulku, přičemž v tomto případě byla použita tyč vytvářející výslednou tloušťku vrstvy $150 \mu\text{m}$.



Obrázek 20: Ilustrační obrázek hliníkové fólie s nanesenou aktivní vrstvou.

Skleněná tabulka s hliníkovou fólií byla následně vozena do vysoušecího boxu na dobu minimálně jednoho dne, kde došlo k odpaření rozpouštědla obsaženého v pastě a přilnutí tenké vrstvy aktivní hmoty k hliníkové fólii.

Po vysušení byly vyseknuty z hliníkové fólie pomocí výsečnicku o průměru 18 mm kruhové elektrody, které byly následně důkladně vyrovnány pomocí lisu mezi dvěma kusy alobalu při tlaku cca. 2000 kg/cm^2 . Elektrody byly následně na jeden den vloženy do vysoušecího boxu uvnitř suchého boxu, aby došlo k jejich dokonalému vysušení před sestavením měřící cely.

4.3 Sestavení měřící cely

Měřící cela byla sestavena v suchém rukavicovém boxu s argonovou atmosférou při velmi nízkém obsahu kyslíku a vodních par. Důvodem použití boxu je především velmi vysoká reaktivnost použitého elektrolytu a kovového lithia, které by v běžné atmosféře velmi rychle na povrchu tvořilo oxidy a další nežádoucí sloučeniny, které by měly nežádoucí vliv na funkci testovacího článku.

Prvním krokem při sestavování cely, bylo vložení všech potřebných pracovních pomůcek (pinzety, skalpel, skleněná miska, výsečník, elektrody atd.) do rukavicového boxu za použití přechodové komory boxu, dále byla vyseknuta pomocí výsečníku o průměru 16 mm anoda s pásky tvořené kovovým lithiem. Vyseknutou elektrodu bylo poté potřeba před samotným vložením do měřící cely očistit skalpelem od tenkého filmu nečistot vzniklých v důsledku reakcí lithia se stopovými množstvími kyslíku a plynné vody v boxu.

Dalším krokem bylo vložení separátoru do cely, který byl následně napuštěn 130 μl elektrolytu tvořeného roztokem 1,5M LiPF₆ (hexafluorofosfát lithný) EC:DMC (1:2), dále byla do cely vložena katoda s aktivní hmotou LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, tak aby docházelo k přímému kontaktu aktivní hmoty s elektrolytem. Takto vzniklý zkušební článek byl v komoře měřící cely uzavřen kovovým pístkem.

Dalším krokem bylo uzavření cely za pomoci těsnícího PE kroužku obmotaného parafilmem, vložení přitlačné pružiny na pístek a uzavření cely nerezovým vrhlíkem, který byl následně aretován pomocí držáku cely. Posledním krokem bylo zašroubování PTFE zátky do cely, aby došlo k dokonalému utěsnění vnitřku cely před vnější atmosférou.



Obrázek 21: Sestavená měřící cela připojena k potenciostatu.

Tímto způsobem sestavená cela byla následně vyjmuta z rukavicového boxu a připojena k potenciostatické stanici, kde byly následně prováděny elektrochemická měření.

4.4 Použité analytické metody

4.4.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Rastrovací elektronový mikroskop funguje na principu rastrování tenkého svazku primárních elektronů po povrchu zkoumaného vzorku. Primární elektrony, které tvoří již zmíněný svazek, jsou obvykle emitovány pomocí termoemise z kladné elektrody tvořené wolframem. Tento svazek je poté urychlován v systému složeného z katody, wehneltova válce a anody. Následně je svazek pomocí soustavy elektromagnetických čoček zaostřen.

Při dopadu primárních elektronů na povrch zkoumaného vzorku dochází k takzvaným pružným a nepružným srážkám s jádrem atomu a elektrony. Při pružných srážkách dochází k odrazu nebo odchýlení elektronu z jeho původního směru při zachování si své počáteční energie. Během nepružné srážky elektron předává část své energie a pokračuje v pohybu. Během interakce primárních elektronů se zkoumaným vzorkem dochází kromě jejich absorpce také ke vzniku mnoha signálů, jako jsou zpětně odražené elektrony, sekundární elektrony nebo rentgenové záření.

Příčinou vzniku sekundárních elektronů je nepružný rozptyl primárních elektronů na povrchu vzorku a jejich zdrojem jsou uvolněné valenční, případně vodivostní elektrony v důsledku jejich nárazové ionizace. Pokud valenční elektron při nárazové ionizaci absorbuje dostatečné množství kinetické energie, je tento elektron vyražen z valenčního pásu atomu zkoumaného vzorku a putuje pryč z povrchu vzorku. Tyto vyražené (sekundární) elektrony jsou potom snímány detektorem a získaný zesílený signál je převáděn na obrazovku, přičemž jeho intenzita určuje výsledný jas zkoumaného místa. Při rastrování povrchu vzorku tak vzniká jeho výsledný obraz. [4]

4.4.2 Prvková analýza (EDS)

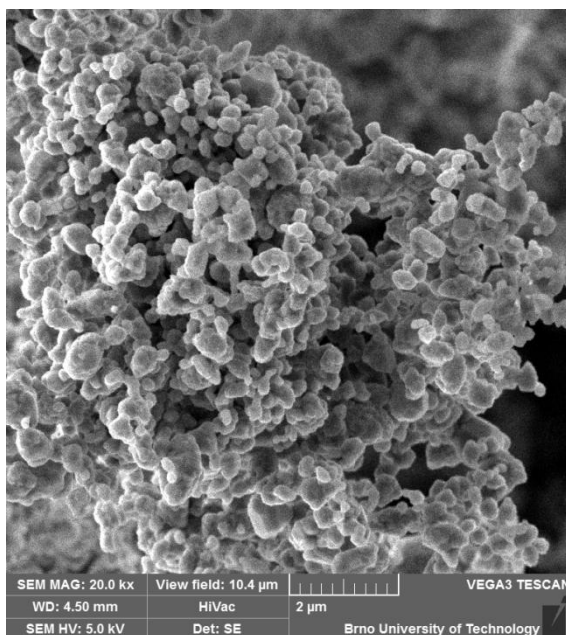
Pomocí prvkové analýzy, lze zjistit procentuální zastoupení prvků ve zkoumaném materiálu. Metoda využívá detekce rentgenového záření vznikajícího při dopadu primárních elektronů na zkoumaný vzorek v rastrovacím elektronovém mikroskopu. Záření je zachycováno detektorem a následně vyhodnocováno. Každý z prvků vyzařuje energeticky specifické rentgenové záření, podle kterého lze určit množství jednotlivých prvků přítomných ve vzorku.

4.5 Analýza práškového $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

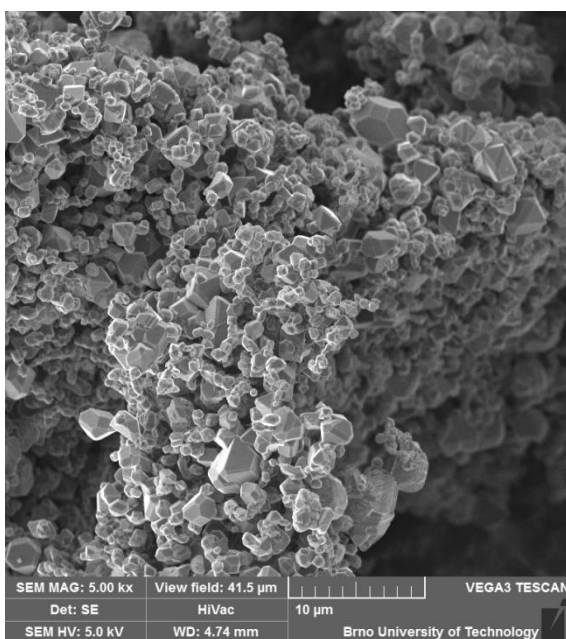
Všechny tři práškové katodové materiály $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ připravené při různých teplotách druhého stupně žíhání byly podrobeny analýze pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu, kde byly pořízeny snímky struktury materiálu. Dále byla také pro každý vzorek provedena prvková analýza. Výsledky těchto analytických metod jsou uvedeny v následujících podkapitolách pro každý z připravených katodových materiálů.

4.5.1 Analýza vzorků pomocí SEM

Z pořízených snímků na rastrovacím elektronovém mikroskopu vyplývá, že žíhací teplota má značný vliv na strukturu výsledného materiálu, přičemž ze snímků je patrné, že čím vyšší byla teplota druhého stupně žíhání, tím větší a symetričtější krystaly v materiálu vznikaly. Zatímco při teplotě žíhání 800 °C nedochází téměř k žádné krystalizaci materiálu a velikost jeho částic je okolo 0,5 μm, při teplotě 900 °C došlo ke krystalizaci cirká poloviny vzorku, přičemž velikost těchto krystalu se pohybuje v rozmezí 1 až 4 μm.

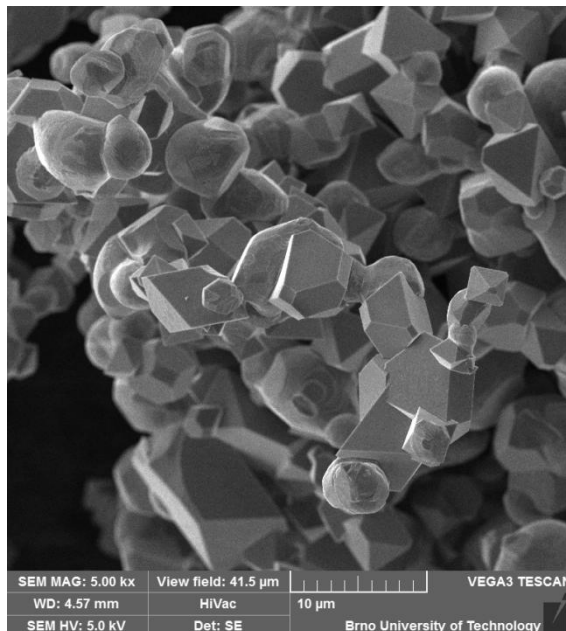


Obrázek 22: Snímek materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 800 °C pořízený pomocí SEM (při zvětšení 20000x a urychlovacím napětí 5 kV).

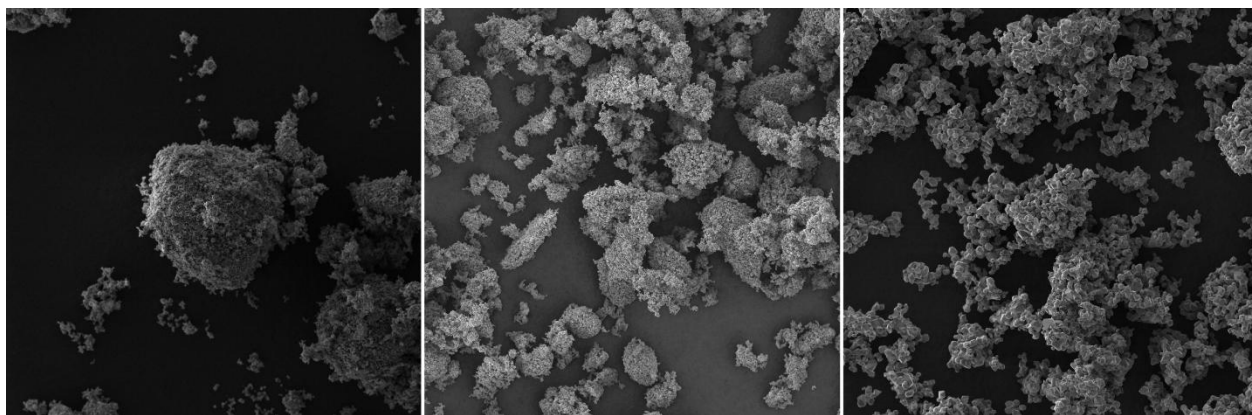


Obrázek 23: Snímek materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 900 °C pořízený pomocí SEM (při zvětšení 5000x a urychlovacím napětí 5 kV).

Při teplotě žíhání 1000 °C došlo k téměř úplné krystalizaci materiálu, jak je možné vidět na *Obrázku 24*. Krystaly jsou zde oproti vzorku vyžíhaného při 900 °C mnohem symetričtější a také robustnější, přičemž jejich velikost kolísá v rozmezí 2 až 7 μm.



Obrázek 24: Snímek materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 1000 °C pořízený pomocí SEM (při zvětšení 5000x a urychlovacím napětí 5 kV).



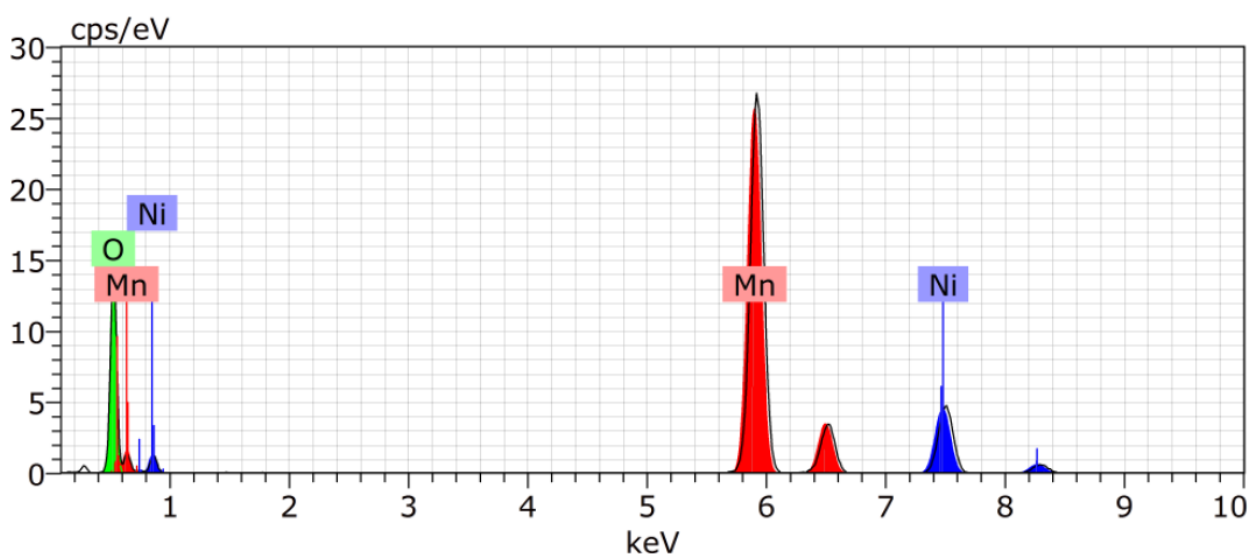
Obrázek 25: Srovnání materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ žíhaného za různých teplot při zvětšení 500x. Zleva - materiál žíhaný při 800 °C, 900 °C a 1000 °C.

Z předložených obrázku vyplývá, že žíhací teplota 800 °C není dostatečná pro vytvoření krystalické struktury materiálu a při teplotě 1000 °C dochází naopak k jeho téměř dokonalému vykryštalizování, kdežto materiál, který byl žíhán, při teplotě 900 °C krystalizoval pouze částečně.

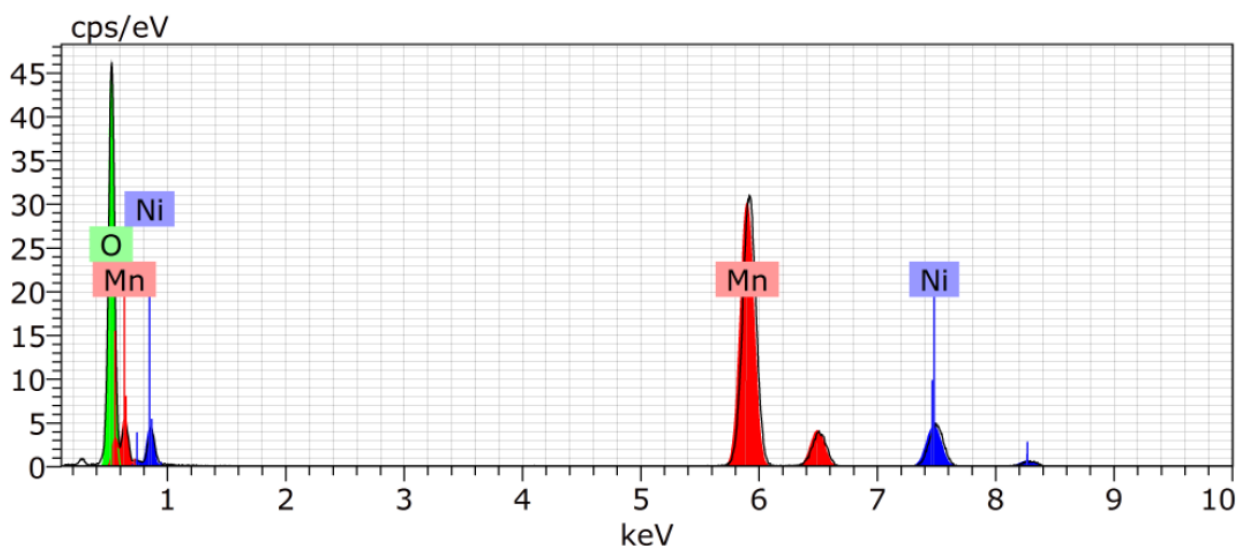
Následující elektrochemická měření odhalí vliv struktury katodového materiálu na jeho stabilitu při cyklování a kapacitu.

4.5.2 Prvková analýza vzorků

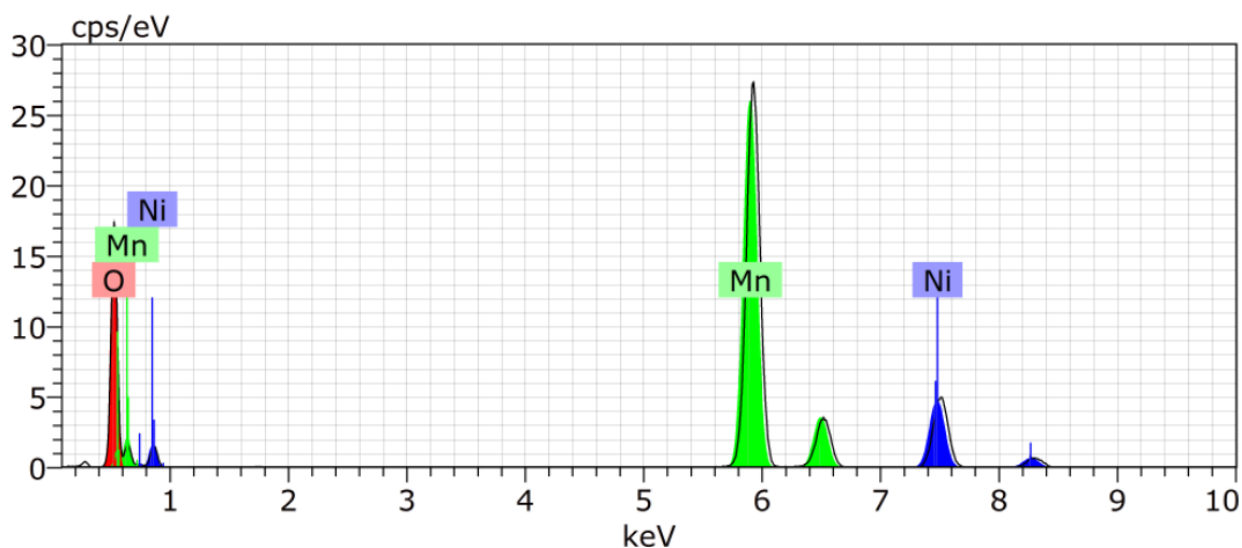
Z prvkových analýz materiálů, lze usoudit, že materiály nebyly během jejich výroby nijak znečištěny přítomností nežádoucích prvků, které by jinak byly pozorovatelné v naměřeném spektru rentgenového záření vyobrazeném na *Obrázcích 26,27 a 28*. Hmotnostní poměr obsažených prvků v připravených materiálech je uveden v *Tabulce 2*, ze které lze usoudit, že žíhací teplota nemá žádný významný vliv na složení výsledného materiálu a naměřené odchylky v hmotnostním zastoupení prvků mezi jednotlivými materiály, jež se pohybují v řádu jednotek procent, jsou z vysokou pravděpodobností způsobeny neúplnou homogenitou zkoumaných vzorků. Lithium v prvkové analýze vzorků nefiguruje, protože jeho atomové číslo 3 je příliš malé na to, aby se dalo EDS změřit, jelikož nejmenším prvkem, který lze teoreticky s velkou chybou touto metodou měřit je bór z atomovým číslem 5.



Obrázek 26: Spektrum rentgenového záření odráženého ze vzorku materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 800 °C.



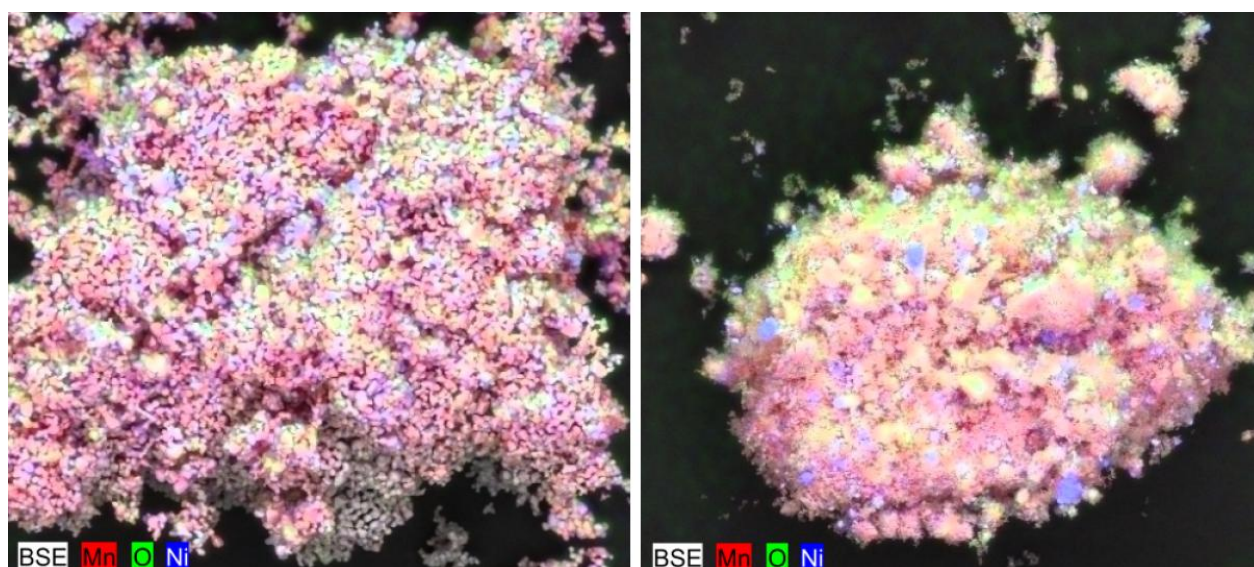
Obrázek 27: Spektrum rentgenového záření odráženého ze vzorku materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 900 °C.



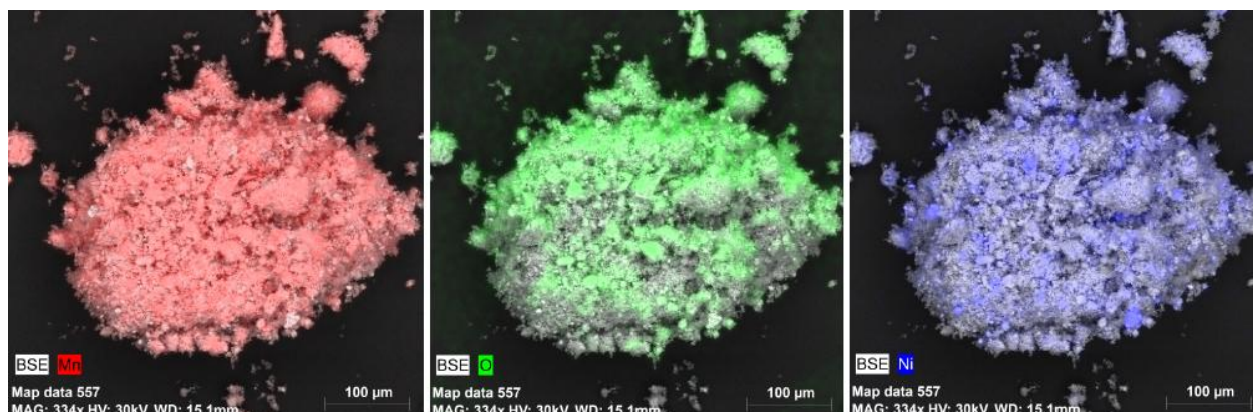
Obrázek 28: Spektrum rentgenového záření odráženého ze vzorku materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ vyžíhaného při teplotě 1000 °C.

Tabulka 2: Shrnutí výsledku prvkových analýz jednotlivých vzorků materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ při různých teplotách druhého stupně žhání.

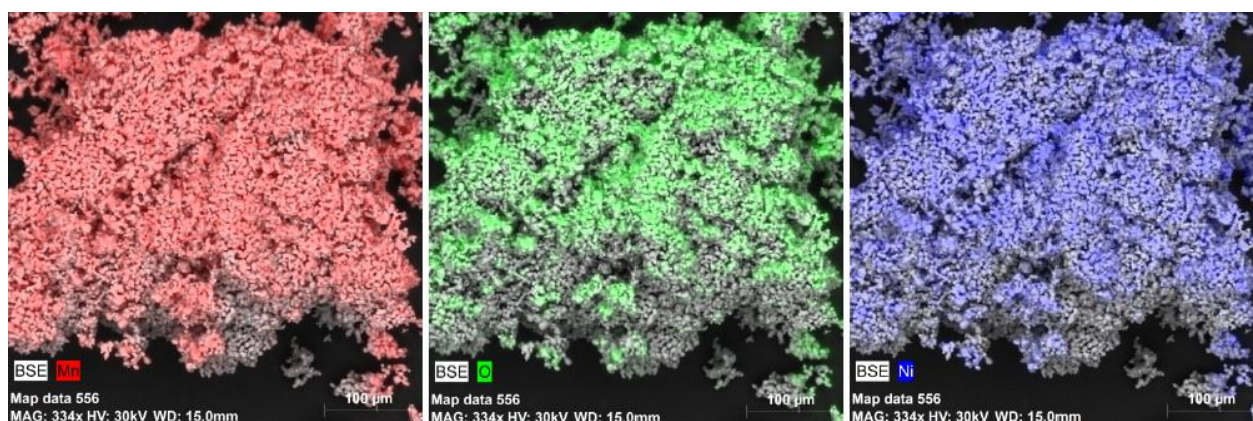
Prvek	Hmotnostní zastoupení (800° C) [%]	Hmotnostní zastoupení (900 °C) [%]	Hmotnostní zastoupení (1000 °C) [%]
Mangan	48,64	51,06	47,14
Kyslík	35,47	34,44	37,8
Nikl	15,89	15,5	15,06



Obrázek 29: Zobrazení rozložení prvku v ploše materiálu, vlevo je materiál žháný při 1000 °C a vpravo při 800 °C (mangan - červená, kyslík - zelená, nikl - modrá).



Obrázek 30: Rozložení jednotlivých prvků v ploše u materiálu žíhaného při 800 °C (mangan - červená, kyslík - zelená, nikl - modrá).



Obrázek 31: Rozložení jednotlivých prvků v ploše u materiálu žíhaného při 1000 °C (mangan - červená, kyslík - zelená, nikl - modrá).

4.6 Použité měřicí metody

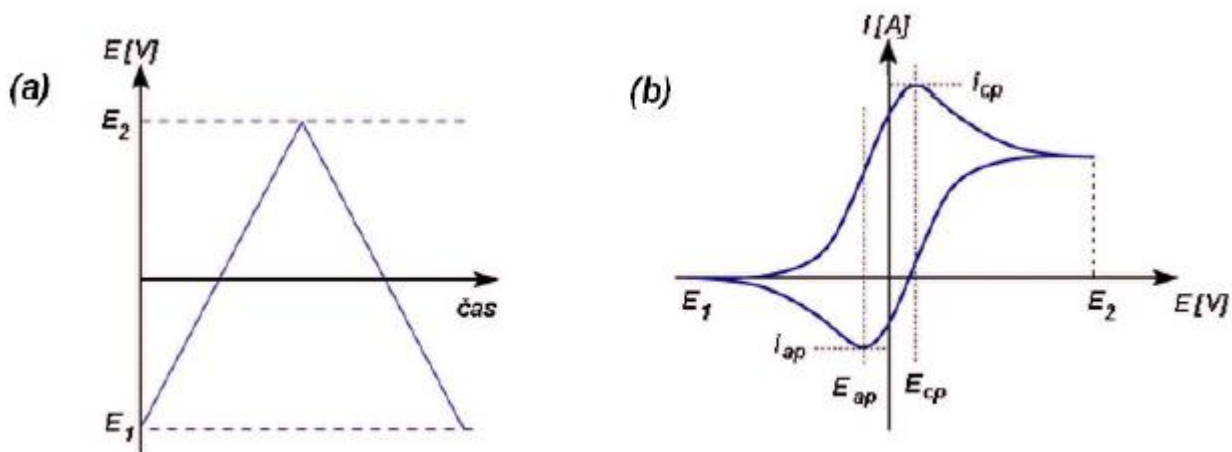
4.6.1 Galvanostatické cyklování

Pomocí této měřicí metody se analyzuje chování aktivních hmot v reálných provozních podmínkách, přičemž její princip spočívá v průchodu proudu konstantní hodnoty mezi elektrodami měřeného článku a při tom je sledována časová závislost potenciálu pracovní elektrody vůči elektrodě opačné. Hodnota proudu průchozího mezi elektrodami má obvykle velikost násobků určené vybíjecí kapacity C pracovní elektrody (0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C atd.). Stanovená kapacita pracovní elektrody C je určena nábojem, který je schopna dodat během jedné hodiny.

Metoda umožňuje zjistit mnoho důležitých charakteristických vlastností měřeného článku, jakými jsou například odolnost vůči cyklování, termodynamická reverzibilita nebo odhad ohmického poklesu. [20]

4.6.2 Cyklická voltametrie

Jedná se o jednu ze základních metod používaných ke zjišťování elektrodových pochodů v elektrochemii. Její princip spočívá v přivedení relativně dlouhého napěťového impulzu s tvarem rovnoramenného trojúhelníku viz. *Obrázek 32 (a)* s přesně definovanou strmostí. Rozdíl hodnot E_1 (klidový potenciál měřeného systému, neboli bezproudý stav) a E_2 s *Obrázku 32 (a)* určují velikost takzvaného potenciálového okna, přičemž pro jejich správné zvolení je potřeb znát stabilní potenciálové okno použitého elektrolytu.



Obrázek 32: Průběh měřicího signálu u cyklické voltametrie, vlevo vstupní signál a vpravo obecná výstupní katodicko anodická křivka (voltamogram) . [4]

Výstupem této měřicí metody je katodicko-anodická křivka, jejíž obecný průběh je znázorněn na *Obrázku 32 (b)*. V anodické části průběhu proud postupně roste z nuly až k hodnotě určené kinetikou samotné reakce, kde začne docházet k elektrochemické redukci oxidované složky na redukovanou, vlivem čehož se roztok v blízkém okolí elektrody postupně ochuzuje o oxidovanou složku a proud po dosažení svého maxima začne klesat. V katodické části průběhu dochází k obrácenému procesu, díky čemuž vzniknou ve voltamogramu dvě charakteristická maxima proudu. [21]

4.7 Zjišťování kapacit jednotlivých aktivních hmot

Pro změření kapacity aktivní hmoty byla použita metoda galvanostatického cyklování, která je popsána v *podkapitole 4.6.1*. Pro výpočet vybíjecího potažmo nabíjecího proudu byla stanovena kapacita zkušební elektrody na 120 mAh/g, přičemž tento proud byl následně vypočten pomocí následujícího vztahu:

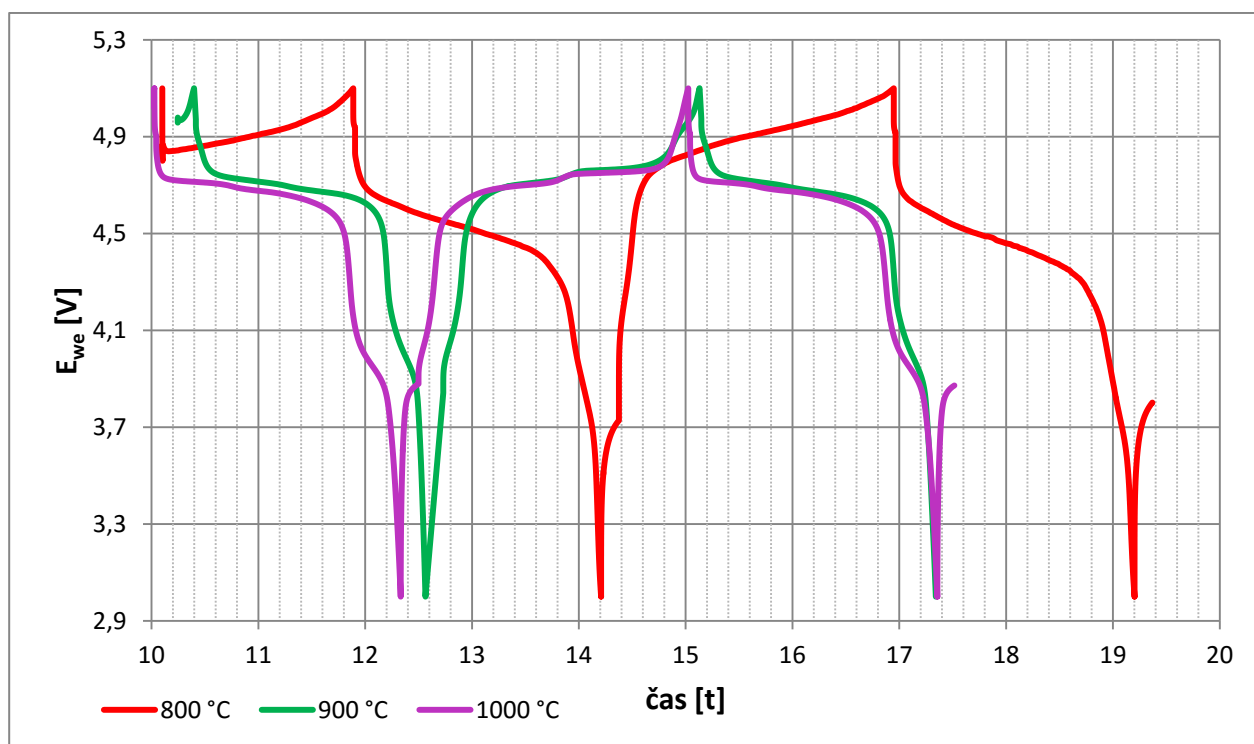
$$I_{nab/vyb} = 0,8 \cdot (m_c - m_d) \cdot \frac{C_t}{2} \quad (6)$$

Kde: $I_{nab/vyb}$ [mA] - nabíjecí nebo vybíjecí proud
 m_c [g] - celková hmotnost disku včetně aktivní hmoty
 m_d [g] - hmotnost samotného disku bez aktivní hmoty
 C_t [mAh/g] - teoretická kapacita aktivní hmoty

Tabulka 3: Hmotnosti elektrod a vypočtené nabíjecí proudy.

Materiál	m_c [g]	m_d [g]	Δm [g]	$I_{nab/vyp}$ [mA]
LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (800 °C)	0,0185	0,0146	0,0039	187,2
LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (900 °C)	0,0186	0,0146	0,004	192
LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (1000 °C)	0,0183	0,0146	0,0037	177,6

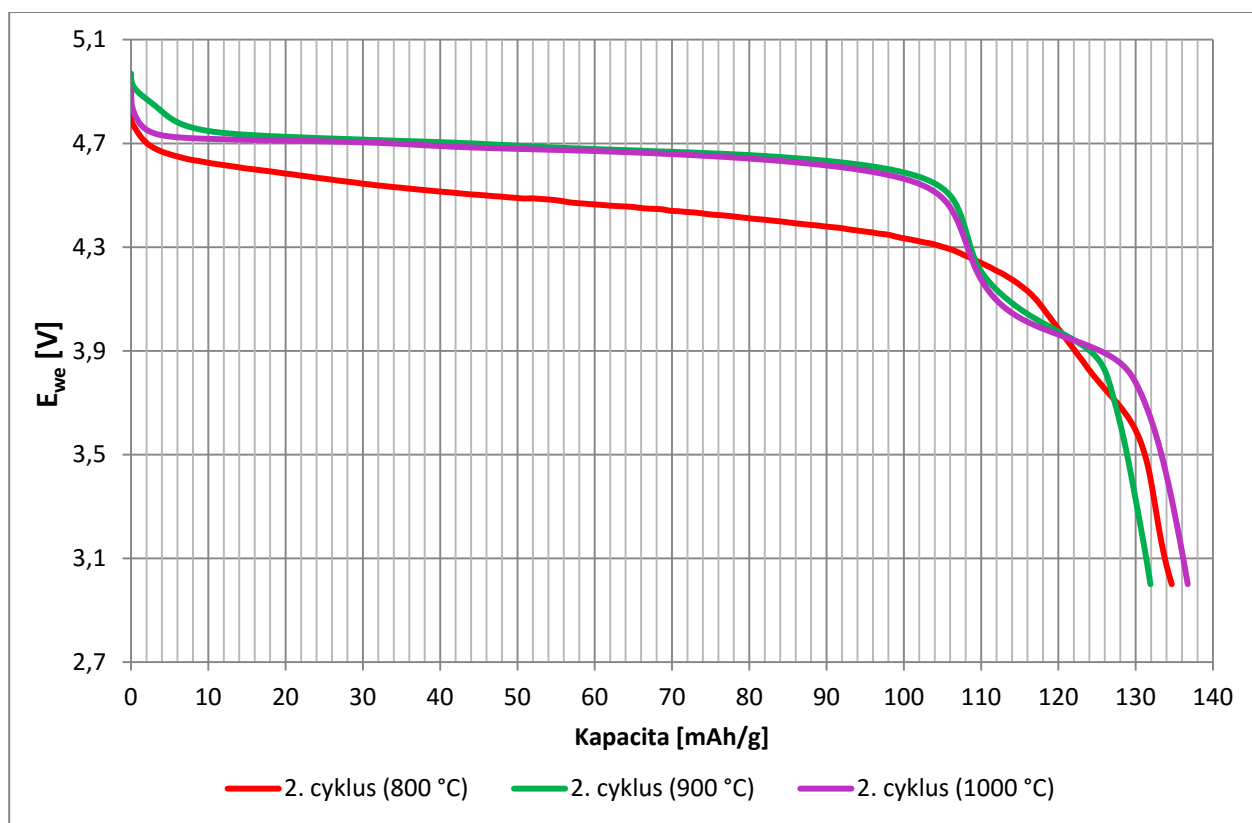
Po výpočtu a následném nastavení nabíjecích proudů uvedených v *Tabulce 3*, byly spuštěny první dva nabíjecí - vybíjecí cykly, pro zjištění kapacit vytvořených katodových materiálů.



Obrázek 33: Průběh prvních cyklů nabíjení - vybíjení jednotlivých katodových materiálů LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ vyžíhaných při různých teplotách.

Na *Obrázku 33* jsou vykresleny první cykly pro každý z vytvořených katodových materiálů LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, přičemž průběhy materiálů vyžíhaných teplotou 900 °C a 1000 °C nevykazují, žádné odchylky od průběhů typických pro tento katodový materiál. Proto lze předpokládat, že syntéza obou materiálů proběhla správně a neměly by být problémy z jejich funkčností během dalších testovacích měření. Naopak průběhy prvních cyklů materiálu žíhaného teplotou 800 °C nejsou zcela obvyklé a na rozdíl od materiálů žíhaných za vyšších teplot zde dochází k prudšímu

poklesu potenciálu, který se navíc nezanedbatelně zvýšil již v druhém vybíjecím cyklu, jak je možné vidět na *Obrázku 33* (červená). Průběh navíc nemá zcela obvyklý tvar s charakteristickým vrcholem při potenciálu okolo 5,1 V. Uvedené neobvyklosti v průběhů prvních cyklů naznačovaly možné problémy se správnou funkčností tohoto katodového materiálu. Při dalším cyklování se nakonec tyto předpoklady potvrdily a budou podrobněji rozebrány v následujících kapitolách.



Obrázek 34: Závislost potenciálu katodových materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ na vybíjecí kapacitě v druhém cyklu.

Z prvních dvou naměřených cyklů byly odečteny skutečné kapacity vzorků, jež jsou uvedeny v *Tabulce 4* a vzorky byly následně podrobeny dlouhodobému cyklování. V prvním kroku byly vzorky dvacetkrát cyklovány proudem 0,5 C, posléze následovalo pět cyklů proudem 1 C, 2 C a 5 C. Následně byly vzorky znovu podrobeny pěti cyklů při proudech 0,5 C, 1 C a 2 C.

Tabulka 4: Zjištěné vybíjecí kapacity katodových materiálů v prvních dvou cyklech.

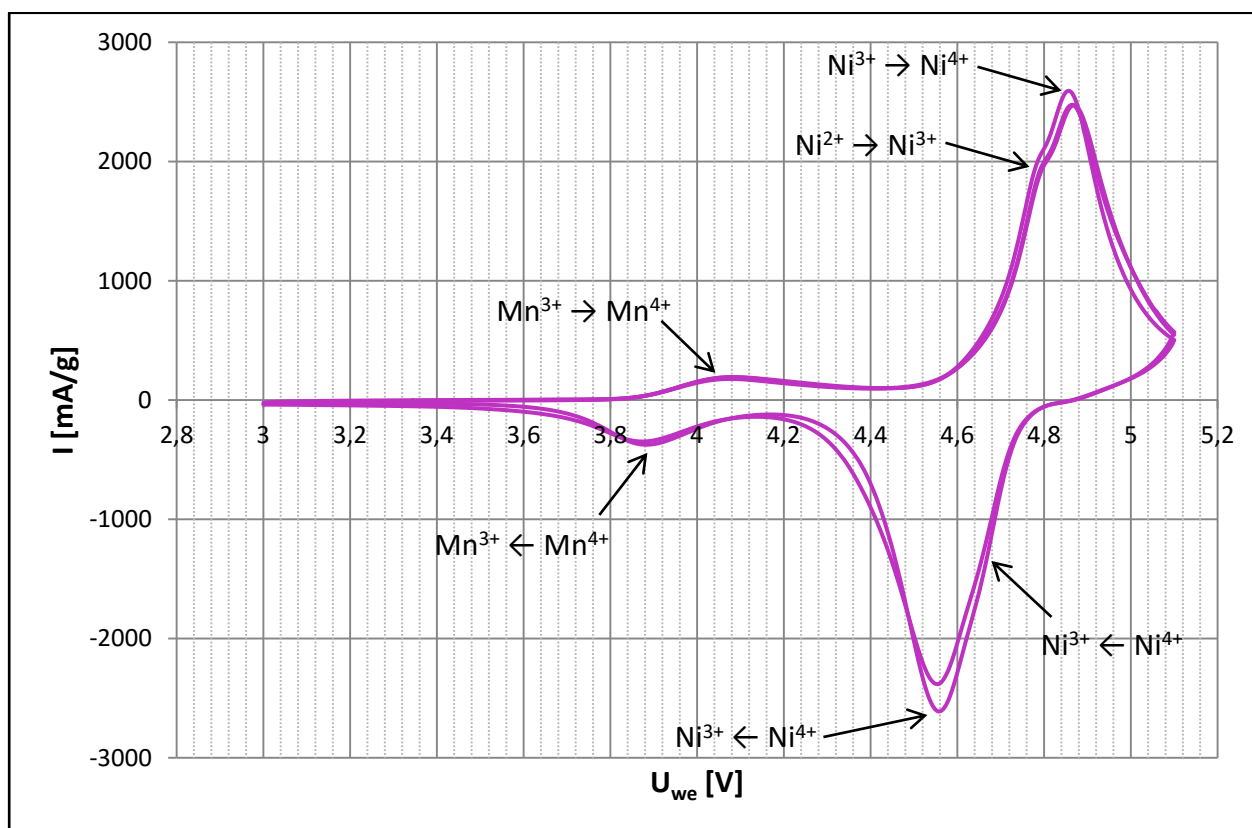
cyklus	Katodový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (800 °C)	Katodový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (900 °C)	Katodový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (1000 °C)
1	138,71 mAh/g	129,33 mAh/g	135,22 mAh/g
2	134,67 mAh/g	132,28 mAh/g	136,74 mAh/g

4.8 Výsledky elektrochemických měření katodových materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

4.8.1 Výsledky cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování (1000 °C)

Cyklická voltametrie vzorku byla měřena v potenciálovém okně 3 - 5,1 V vůči lithiu. Zobrazený voltamogram na *Obrázku 36* zachycuje celkově tři cykly, přičemž první cyklus vykazoval mírně vyšší aktivitu katodového materiálu než zbývající dva, které mají svůj průběh navzájem tak podobný, že se vzájemně překrývají.

Na *Obrázku 35* jsou také vyznačeny změny valence manganu a lithia, které způsobují charakteristické vrcholy v průběhu cyklování. Výsledná podoba naměřeného voltamogramu je velmi obdobná průběhům popsaným v odborné literatuře včetně potenciálů, při kterých se vyskytují jeho vrcholy. Největším rozdílem v průběhu naměřeného voltamogramu oproti voltamogramům z odborné literatury jsou mnohem méně výrazné vrcholy způsobené změnou valence niklu z Ni^{2+} na Ni^{3+} a naopak, které se nachází na potenciálech mírně pod 4,8 V a 4,7 V při redukci.

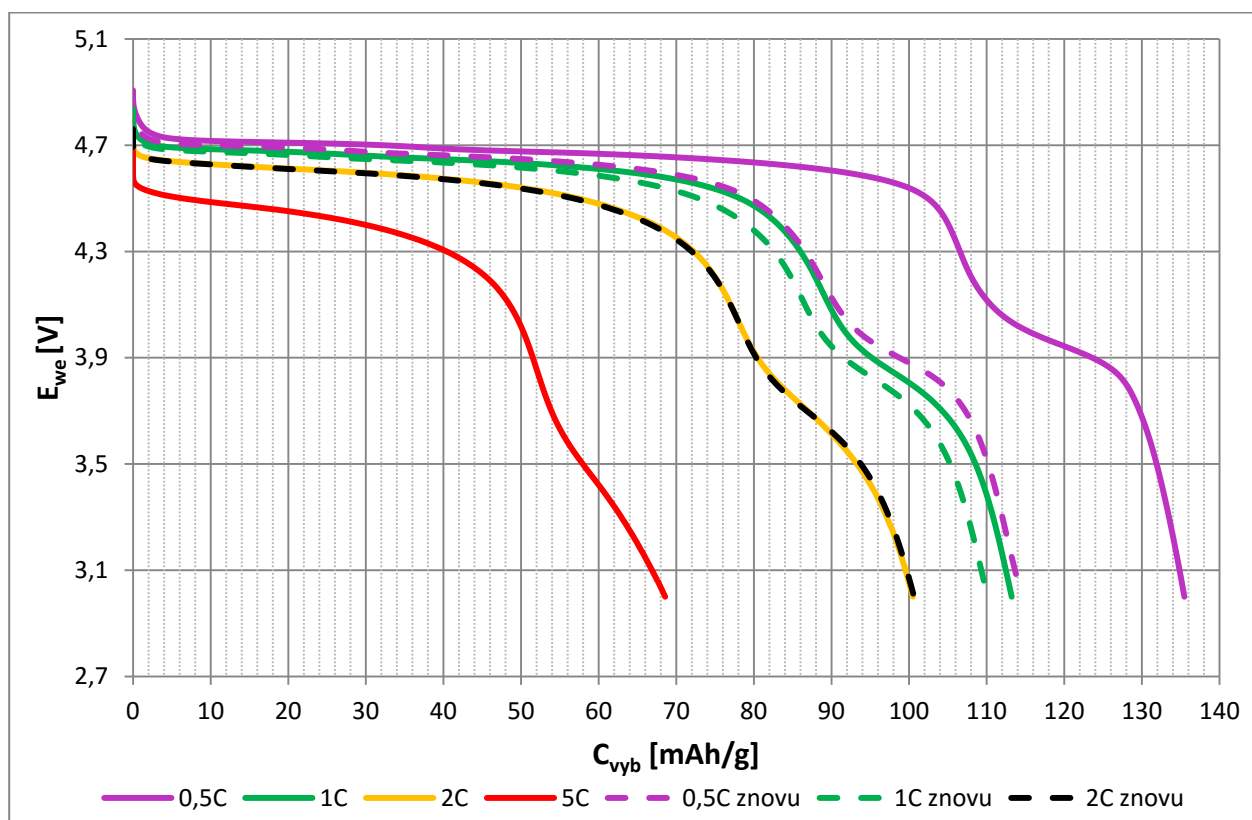


Obrázek 35: CV katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného za teploty 1000 °C, při scan rate 0,5mV/s.

Na *Obrázku 36* jsou vyobrazeny první vybíjecí charakteristiky pro všechny testované zatížení. Materiál vyžeháný při 1000 °C vykazoval nejvyšší naměřenou kapacitu při všech testovaných zatíženích. V prvním cyklu při zatížení 0,5 C dosáhl kapacity 135,49 mAh/g což bylo cirka o 5 % více než bylo naměřeno u materiálu žíhaného při 900 °C a dokonce o zhruba

14 % více než u materiálu žíhaného za teploty 800 °C. Ze všech testovaných materiálu také vykazoval nejvyšší stabilitu při cyklování. Tento materiál během prvních 20 cyklů při zatížení 0,5 C ztratil pouze necelých 12 % své počáteční kapacity. Se zvyšujícím se zatížením při cyklování se rozdíl ve stabilitě dále zvyšoval a nejvíce patrný byl u zatížení 5 C, kdy si materiál žíhaný při nejvyšší teplotě udržel více než 50 % původní kapacity, přičemž materiál žíhaný teplotou 900 °C si zachoval pouze 13,19 % původní kapacity.

Výrazný rozdíl ve stabilitě tohoto materiálu vůči ostatním je z největší pravděpodobnosti způsoben dokonalejší krystalizací materiálu a přítomností větších krystalů, které mnohem lépe odolávají dezintegraci během cyklování při zvýšených zatíženích.

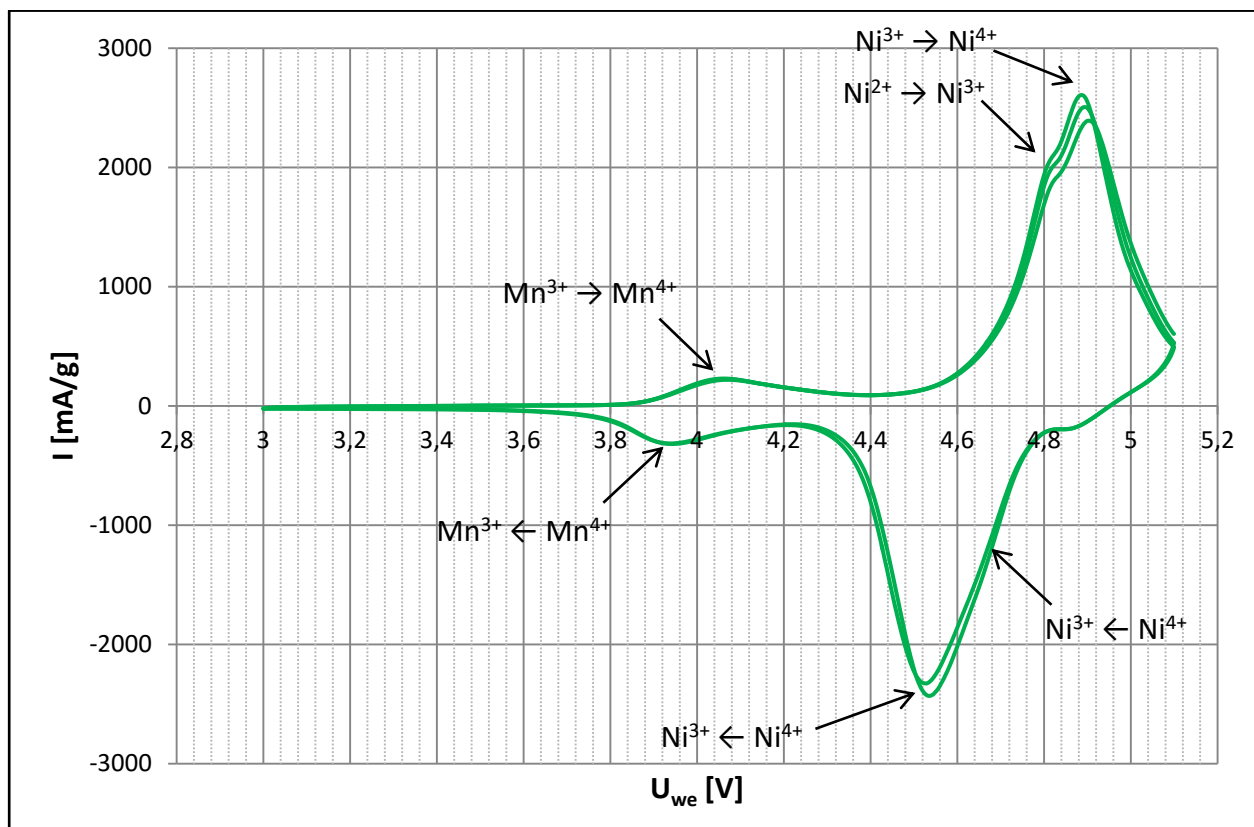


Obrázek 36: Závislost kapacity katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného při 1000 °C na cyklování při zatíženích 0,5 C, 1 C, 2 C a 5 C.

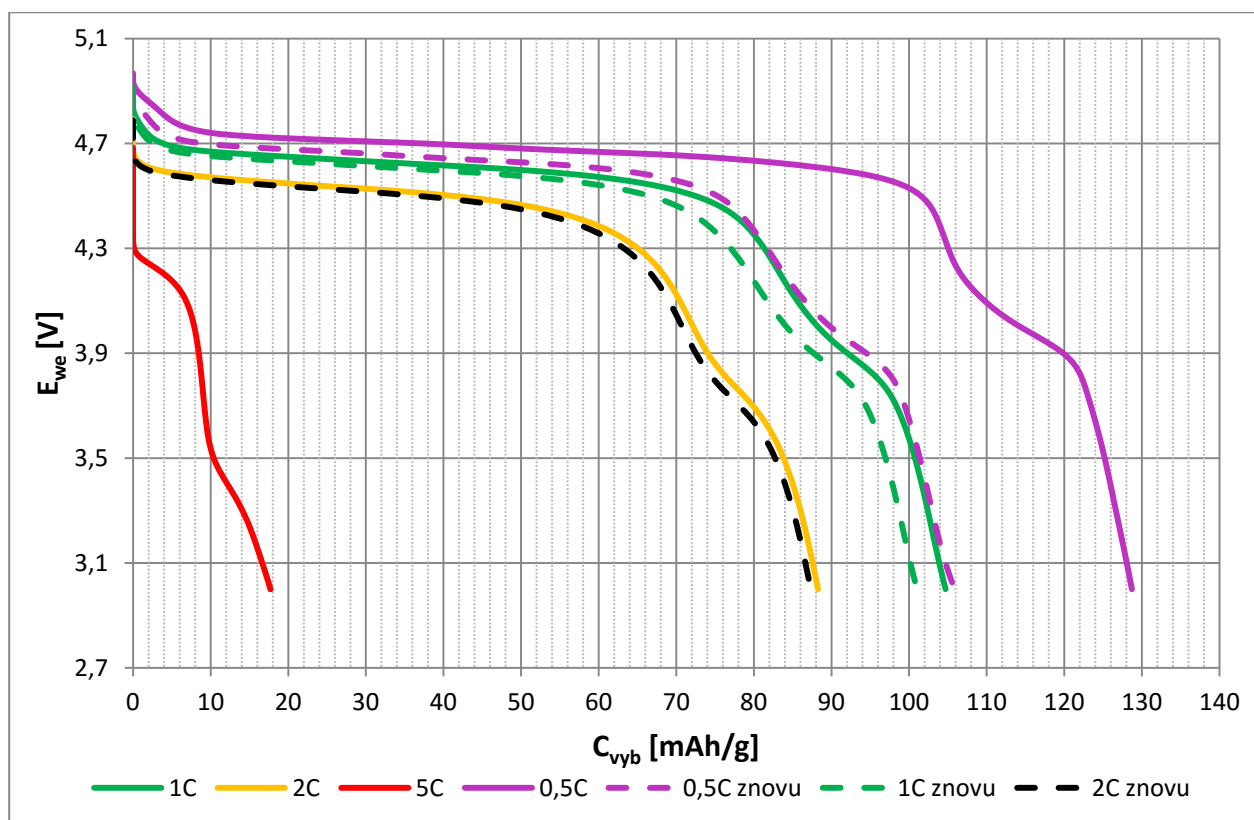
4.8.2 Výsledky cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování (900 °C)

Cyklická voltametrie vzorku byla měřena v potenciálovém okně 3 - 5,1 V vůči lithiu. Zobrazený voltamogram na Obrázku 37 zachycuje celkově tři cykly, přičemž s každým cyklem se mírně snižovala aktivita katodového materiálu.

Průběh voltamogramu je velmi podobný jako u předchozího materiálu s mírným zvýšením potenciálu jednotlivých vrcholů, přičemž vrchol způsobený změnou valence niklu z Ni^{2+} na Ni^{3+} a naopak je mírně výraznější, ale zdaleka není tak výrazný jako u průběhů popsanych v odborné literatuře. Oproti předchozímu materiálu je patrná mírně menší aktivita, především v oblasti vrcholu způsobeného redukcí niklu z Ni^{4+} na Ni^{3+} .



Obrázek 37: CV katodového materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ žíhaného za teploty 900°C , při scan rate 0.5 mV/s .



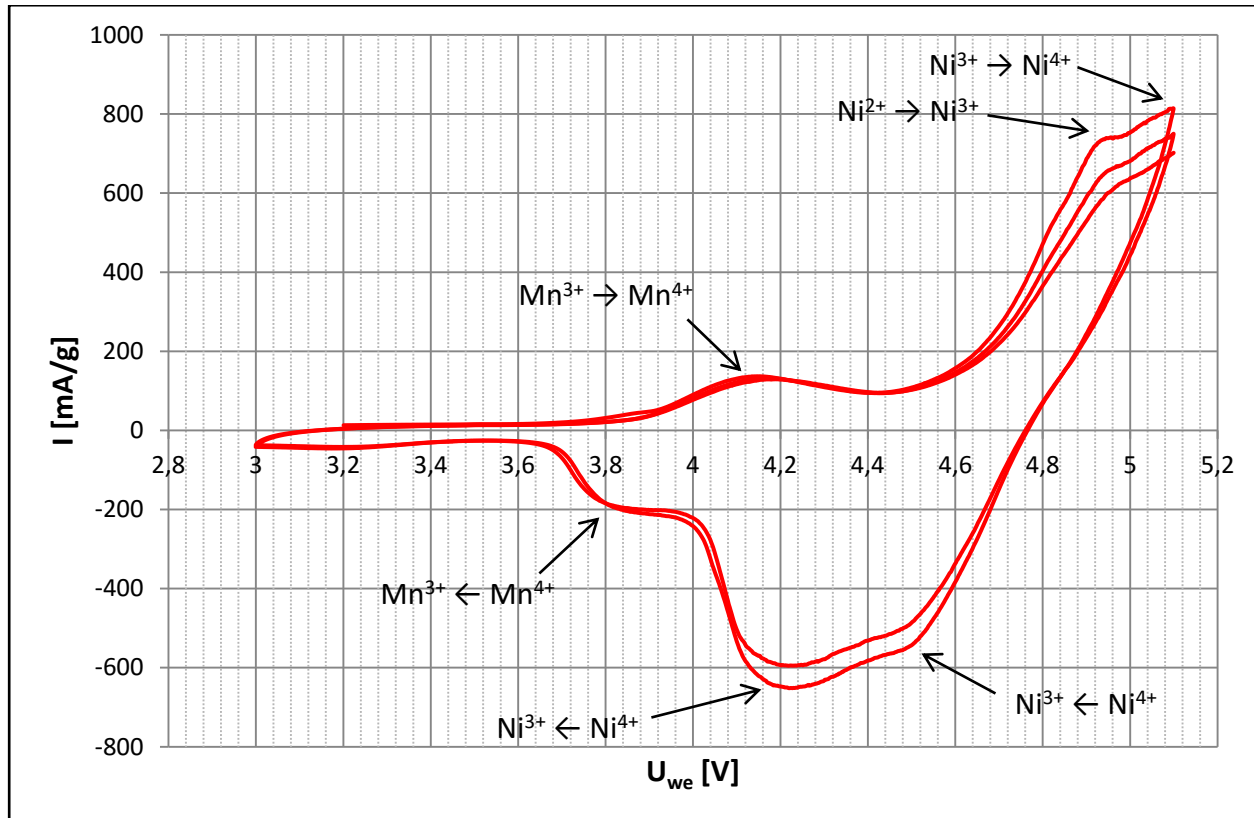
Obrázek 38: Závislost kapacity katodového materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ žíhaného při 900°C na cyklování při zatíženích 0.5 C , 1 C , 2 C a 5 C .

Vybíjecí charakteristiky zobrazené na *Obrázku 38* jsou na první pohled velmi podobné charakteristikám předchozího materiálu. Materiál ovšem dosahuje při všech zatíženích mírně nižší kapacity. Nepotvrdil se tedy teoretický předpoklad, podle kterého by materiál žíhaný při teplotě 900 °C měl mít vyšší kapacitu díky vytváření menších krystalů s větší výslednou reaktivní plochou. Při nižších zatíženích materiál vykazoval poměrně dobrou stabilitu při cyklování, srovnatelnou s materiálem žíhaným teplotou 1000 °C. Při vyšších zatíženích 2 C a především 5 C se však již naplno projevila menší strukturální stabilita materiálu a docházelo k výraznější ztrátě kapacity oproti předchozímu materiálu.

4.8.3 Výsledky cyklické voltametrie a galvanostatického cyklování (800 °C)

Na *Obrázku 39* jsou zobrazeny tři cykly cyklické voltametrie katodového materiálu žíhaného za teploty 800 °C při potenciálovém okně nastaveném na 3 - 5,1 V proti lithiu. Na první pohled je patrné, že tento materiál má oproti materiálům žíhaným za vyšších teplot mnohem menší, zhruba třetinovou, aktivitu při potenciálech nad 4,6 V a velmi atypický průběh voltamogramu, přičemž změny valence niklu probíhají při výrazně odlišných potenciálech.

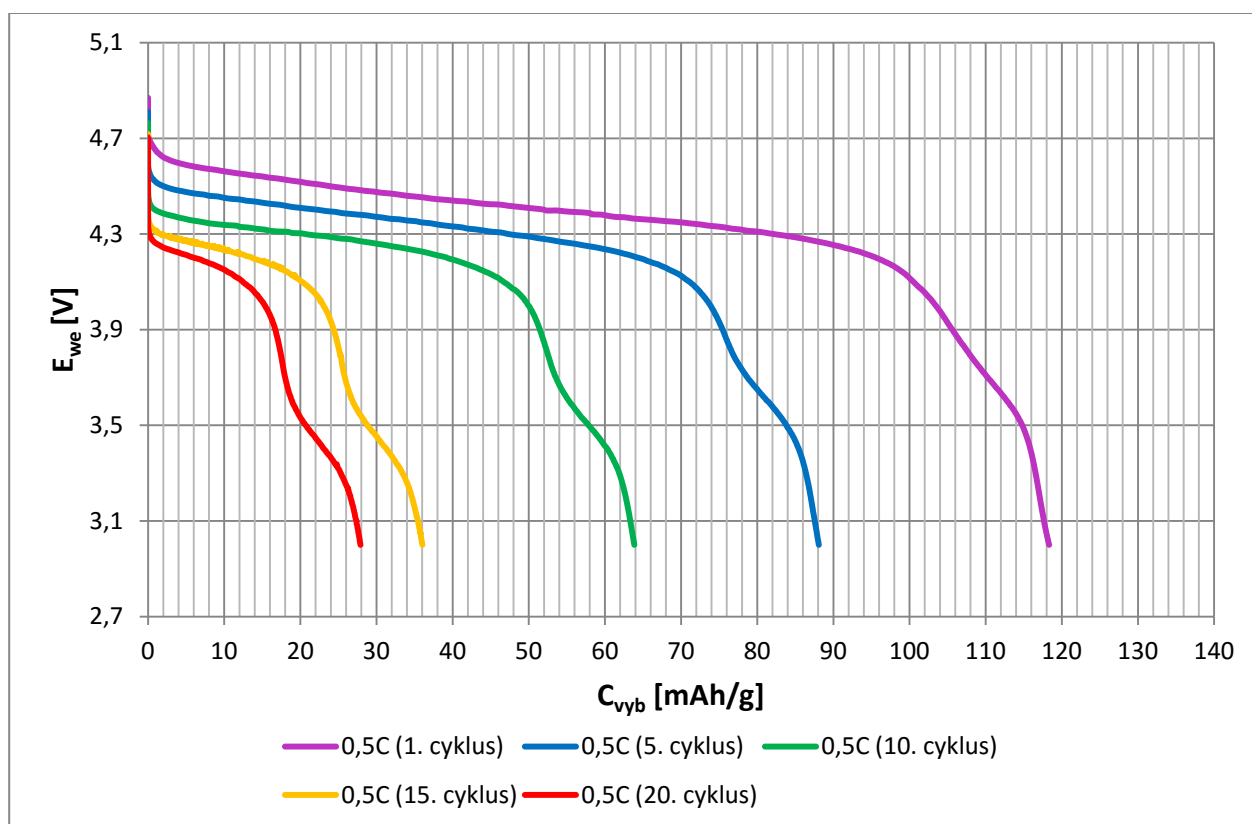
Tyto velmi výrazné odchylky naměřeného voltamogramu jsou pravděpodobně způsobeny nedokonalou syntézou vstupních surovin při snížené žíhací teplotě. Z voltamogramu je patrné, že snížená žíhací teplota měla mnohem větší vliv na chování niklu při cyklování, než je tomu u manganu.



Obrázek 39: CV katodového materiálu $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ žíhaného za teploty 800 °C, při scan rate 0,5mV/s.

Materiál vyžíhaný při teplotě 800 °C vykazoval nejmenší kapacitu i stabilitu vůči cyklování. Již po dvaceti cyklech při zatížení 0,5 C ztratil více než tři čtvrtiny své původní kapacity a při zatížení tohoto materiálu proudem 1 C došlo k jeho naprostému selhání, jak je možno vidět na *Obrázku 41*. Jelikož materiál nevydržel cyklování při vyšších zatíženích než 0,5 C, je na *Obrázku 40* znázorněn pouze pokles kapacity materiálu mezi prvním a dvacátým cyklem při nejmenším zatížení.

Vysoká nestabilita tohoto materiálu je pravděpodobně způsobena nedostatečnou krystalizací při druhém stupni žíhání, která je vyobrazena na *Obrázku 22*. Díky tomu dochází při cyklování velmi snadno k desintegraci základní struktury materiálu, důsledkem čehož je velmi výrazná ztráta kapacity.



Obrázek 40: Závislost kapacity katodového materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ žíhaného při 800 °C na cyklování při zatíženích 0,5 C, 1 C, 2 C a 5 C.

4.9 Shrnutí elektrochemických měření katodových materiálů

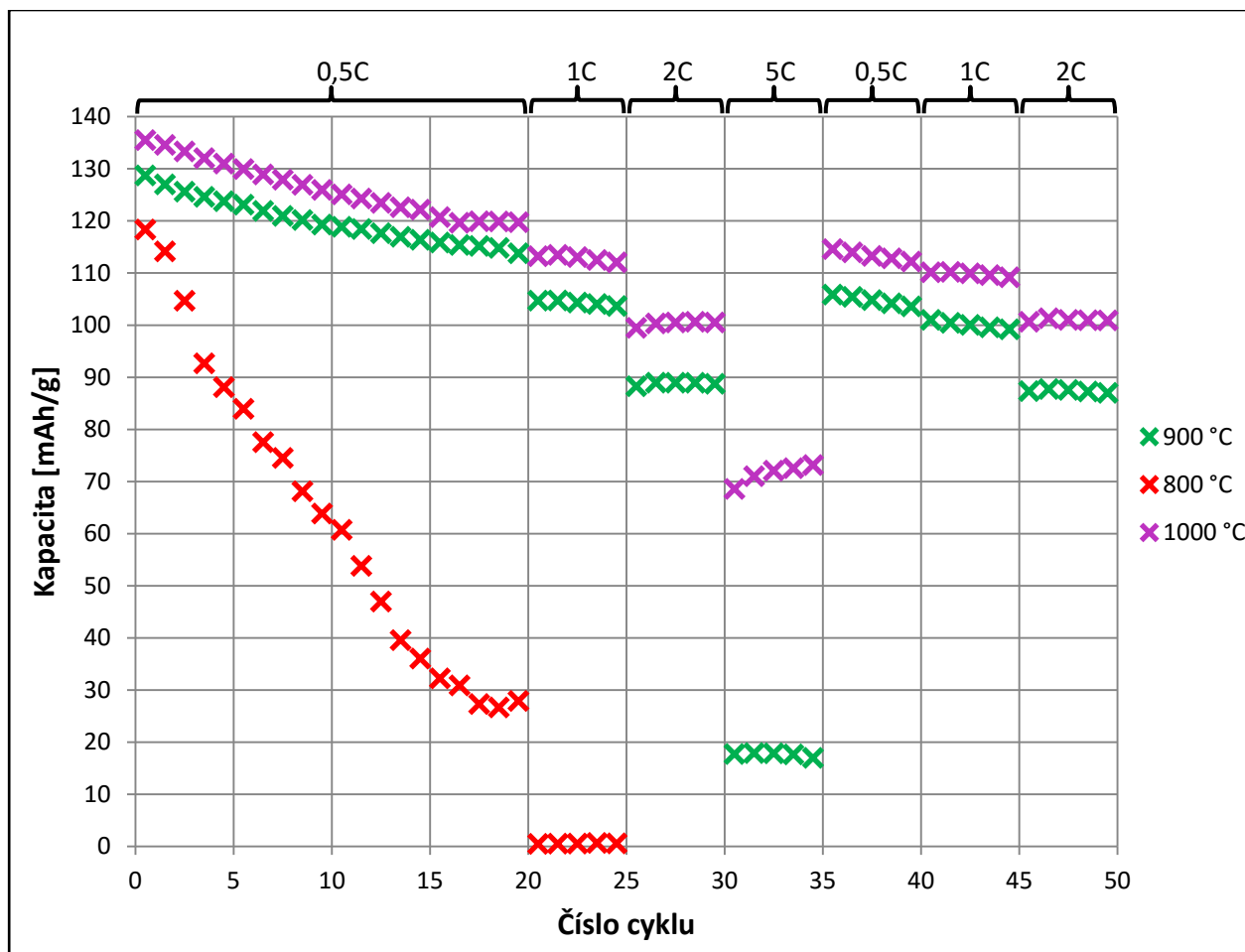
$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Na *Obrázku 41* jsou znázorněny závislosti kapacit všech tří vyrobených katodových materiálů na dlouhodobém cyklování. Z jednotlivých průběhů lze vypožorovat, že materiály vyžíhané při teplotách 900 a 1000 °C se při dlouhodobém cyklování chovají velmi podobně vyjma nejvyššího zatížení 5 C, které výrazně lépe zvládá materiál z nejvyšší žíhací teplotou.

Toto je dáno pravděpodobně jeho strukturou s poměrně velkými krystaly, které jsou odolnější vůči poškození při vysokých zatíženích.

Přestože podle teoretických předpokladů měl materiál vyžíhaný při teplotě 900 °C vykazovat mírně vyšší počáteční kapacitu oproti materiálu žíhanému teplotou 1000 °C, díky větší reaktivní ploše způsobené menším průměrem vzniklých krystalů ve struktuře, měření tento předpoklad nepotvrdila. Naopak materiál vyžíhaný při nejvyšší teplotě vykazoval kapacitu vyšší o cirká 5 % v prvním cyklu při zatížení 0,5 C, přičemž společně se zvyšujícím se zatížením článku se zvyšoval i rozdíl v kapacitě těchto materiálů.

Materiál vyžíhaný při nejnižší teplotě se ukázal jako velmi nestabilní při cyklování, kdy během prvních dvaceti cyklu při nejnižším zatížení 0,5 C ztratil více než 76 % své kapacity. Po zvýšení zatížení na 1 C tento katodový materiál naprosto selhal a jeho vybíjecí kapacita se blížila nule jak je vidět na *Obrázku 41*.



Obrázek 41: Porovnání dosažených kapacit katodových materiálů $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ připravených za rozdílných teplot žíhání (800 °C, 900 °C a 1000 °C) při dlouhodobém cyklování s průběžně se měnícím zatížením.

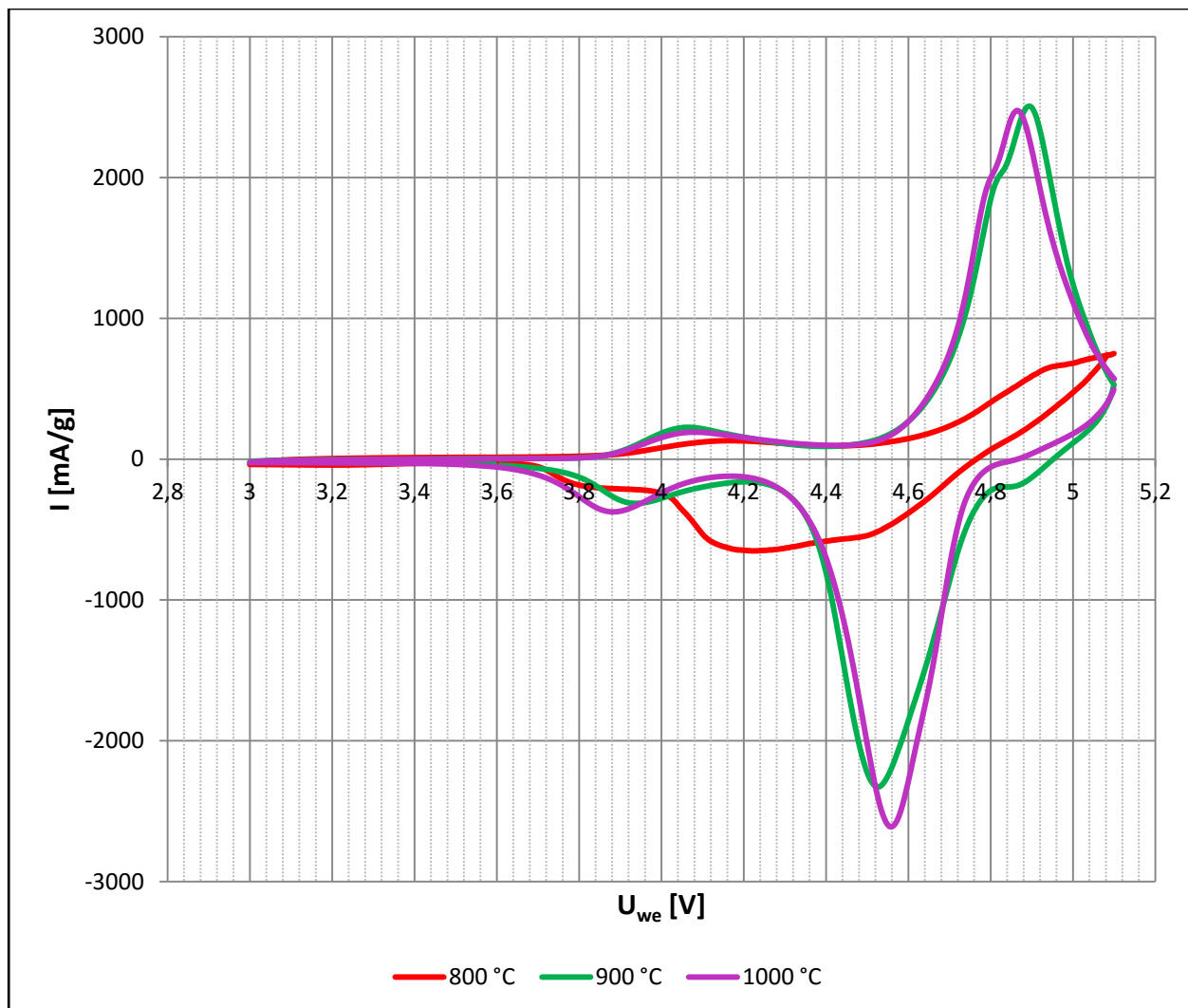
V *Tabulce 5* jsou shrnuty naměřené hodnoty kapacit všech tří katodových materiálů během cyklování při všech zátěžích. Katodové materiály žíhané teplotou 900 a 1000 °C si po dvaceti cyklech při zatížení 0,5 C uchovaly shodně přes 88 % své původní kapacity.

Po dalších pěti cyklech se zatížením 1 C se již mírně projevila vyšší stabilita materiálu žíhaného za vyšší teploty, kdy si zachoval 82,69 % své kapacity a materiál žíhaný teplotou 900 °C pouze 80,54 %.

Tabulka 5: Naměřená maxima vybíjecích kapacit katodových materiálů během cyklování při zatížení 0,5 C, 1 C, 2 C a 5 C a jejich procentuální vyjádření vůči prvnímu cyklu.

Materiál		LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ (800 °C)		LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ (900 °C)		LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ (1000 °C)	
cyklus	zatížení	C _{vyb} [mAh/g]	C _{vyb} [%]	C _{vyb} [mAh/g]	C _{vyb} [%]	C _{vyb} [mAh/g]	C _{vyb} [%]
1	0,5 C	118,34	100,00	128,71	100,00	135,49	100,00
2		114,15	96,46	127,00	98,67	134,58	99,32
3		104,67	88,45	125,60	97,59	133,32	98,40
4		92,66	78,30	124,61	96,81	132,03	97,44
5		88,09	74,44	123,77	96,16	130,99	96,68
6		83,94	70,93	123,11	95,65	129,93	95,90
7		77,54	65,52	121,91	94,72	128,90	95,14
8		74,52	62,97	120,95	93,97	127,89	94,39
9		68,12	57,56	120,16	93,36	126,91	93,67
10		63,85	53,96	119,29	92,68	125,94	92,95
11		60,72	51,31	118,86	92,35	125,07	92,31
12		53,81	45,47	118,43	92,01	124,28	91,73
13		46,97	39,69	117,63	91,39	123,44	91,11
14		39,56	33,43	116,94	90,85	122,60	90,49
15		36,03	30,45	116,37	90,41	122,15	90,15
16		32,23	27,23	115,84	90,00	120,72	89,10
17		30,88	26,09	115,37	89,64	119,63	88,30
18		27,31	23,08	115,18	89,49	119,92	88,51
19		26,66	22,53	114,81	89,20	119,88	88,48
20		27,90	23,57	113,78	88,40	119,74	88,37
21	1 C	0,48	0,41	104,70	81,34	113,22	83,56
22		0,52	0,44	104,72	81,36	113,47	83,75
23		0,54	0,46	104,32	81,05	113,05	83,44
24		0,66	0,55	104,04	80,84	112,49	83,03
25		0,58	0,49	103,66	80,54	112,04	82,69
26	2 C			88,27	68,58	99,47	73,42
27				88,95	69,11	100,32	74,04
28				88,94	69,10	100,50	74,18
29				88,93	69,10	100,64	74,28
30				88,74	68,94	100,51	74,18
31	5 C			17,72	13,76	68,57	50,61
32				17,89	13,90	71,02	52,41
33				17,86	13,87	72,07	53,20
34				17,65	13,71	72,55	53,55
35				16,98	13,19	73,15	53,99

Při zatížení 2 C byl již rozdíl výraznější 74,18 % oproti necelým 69 % a po dalších pěti cyklech se zatížením 5 C se naplno projevila vyšší stabilita vyšší teplotou žíhaného materiálu, který si uchoval necelých 54 % oproti velmi slabým 13,19 % u materiálu žíhaného teplotou 900 °C.



Obrázek 42: Srovnání druhého cyklu CV jednotlivých katodových materiálů žíhaných rozdílnými teplotami (800 °C, 900 °C a 1000 °C).

5 ZÁVĚR

První část této diplomové práce je věnována literární rešerší ohledně elektrochemických zdrojů proudu, a jelikož cílem práce je studium vlastností vysokonapětových katodových materiálu pro lithium iontové akumulátory byla největší pozornost věnována právě jim.

V práci je stručně uvedena historie lithium iontových akumulátorů, dále je rozebrána jejich vnitřní konstrukce a elektrochemické procesy, které probíhají během cyklování tohoto typu akumulátorů a nakonec jejich největší přednosti a slabiny.

Další kapitola se zabývá nejběžněji používanými katodovými materiály lithium iontových akumulátorů, kterými jsou konkrétně LiCoO_2 , LiFePO_4 a LiMn_2O_4 . Každý z uvedených katodových materiálu byl stručně rozebrán z hlediska svých elektrochemických vlastností, stability a podobně. Dále byl více podrobně rozebrán vysokonapětový materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, včetně možností zlepšování jeho elektrochemických vlastností pomocí ochranných povlaků. Tyto ochranné povlaky mají za cíl především zvýšit jeho stabilitu při dlouhodobém cyklování. Další možností pro zlepšení elektrochemických vlastností je dopování struktury základního materiálů kovovými ionty, které mají za cíl především zvýšit jeho vodivost a kapacitu.

V následující praktické části je nejdříve popsán postup přípravy tří katodových materiálu $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ lišících se navzájem pouze rozdílnou teplotou druhého stupně žhání, konkrétně 800, 900 a 1000 °C.

Dále byly vyrobené katodové materiály podrobeny nejprve fyzikální analýze za použití rastrovacího elektronového mikroskopu, na kterém byly pořízeny snímky povrchové struktury jednotlivých materiálu. Bylo zjištěno, že teplota druhého stupně žhání má významný vliv na velikost a strukturu vznikajících krystalů, přičemž nejlepšího výsledku bylo dosaženo při teplotě 1000 °C. Katodový materiál při této teplotě vykrystalizoval téměř v celém objemu a vytvořil velmi pravidelné krystaly o velikosti 2 - 7 nm. Katodové materiály vyžíhané za teploty 900 a 800 °C nebyly vykrystalizované v celém objemu a jejich krystaly byly znatelně menší, což mělo významný vliv na výsledky elektrochemických měření. Byly také zhotoveny prvkové analýzy všech tří vzorků katodových materiálu pomocí energo disperzního spektrometru, přičemž jeho výsledky odhalily, že žhací teplota nemá žádný zásadní vliv na složení výsledného materiálu.

Po fyzikální analýze materiálů byly katodové materiály podrobeny elektrochemickým měřením za účelem zjištění jejich stability během dlouhodobého cyklování a vybíjecích kapacit. Z výsledků těchto měření vyplývá, že nejlepšími vlastnostmi jak z hlediska maximální kapacity, tak z hlediska dlouhodobé stability při cyklování, disponoval katodový materiál žháný za teploty 1000 °C, který dosahoval kapacity přes 135 mAh/g při prvním cyklu se zátěží 0,5 C, což bylo zhruba o 5 % více než u materiálu žháného teplotou 900 °C a dokonce o cca 14 % více než u materiálu vyžíhaného při teplotě 800 °C.

Z hlediska stability při cyklování vykazovaly materiály vyžíhané při teplotách 1000 a 900 °C velmi podobné výsledky s malou zátěží 0,5 C a 1 C. Ovšem při zátěži 2 C a především 5 C se projevila mnohem vyšší odolnost velkých krystalů materiálu žháného teplotou 1000 °C, který ztratil kapacitu mnohem pomaleji.

Jednoznačně nejhorší elektrochemické vlastnosti vykazoval materiál žháný teplotou 800 °C, který trpěl především na velmi špatnou stabilitu při dlouhodobém cyklování. Tento materiál ztratil více než tři čtvrtiny své původní kapacity během dvaceti cyklu se zátěží 0,5 C. Při pokusu o cyklování se zátěží 1 C tento katodový materiál naprosto selhal. Naměřené hodnoty vybíjecí

kapacity se blížily nule a materiál nemohl být dále cyklován. Vysoká nestabilita tohoto katodového materiálu, byla pravděpodobně způsobena nedostatečným vykrystalizováním během syntézy.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] CENEK, M., JINDRA, J., JON, M., KAZELLE, J., KOZUMPLÍK, J., VRBA, J. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC PUBLIC, 2003. 248 stran. ISBN 80-86534-03-0
- [2] WHITTINGHAM, M.S. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Binghamton: State University of New York, Department of Chemistry and Materials Science, Chem. Rev. 2004, 104, str. 4271-430.
- [3] KISHIDA, K., N. WADA, H. ADACHI, K. TANAKA, H. INUI, C. YADA, Y. IRIYAMA a Z. OGUMI Microstructure of the LiCoO₂ (cathode)/La_{2/3}-xLi₃xTiO₃ (electrolyte) interface and its influences on the electrochemical properties. *Acta Materialia*. 2007, 55(14): 4713-4722. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.031.
- [4] KRŠŇÁK, J. Studium vlastností katodového materiálu pro Li-ion články v závislosti na struktuře aktivní vrstvy - diplomová práce. Brno, 2014. 60 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Kazda FEKT VUT v Brně.
- [5] GUOQUANG, Liu, *LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ spinel and its derivatives as cathodes for Li-Ion batteries*. Lithium Ion batteries-New developments. ISBN:978-953-51-0077-5.
- [6] HU, Meng, Xiaoli PANG a Zhen ZHOU. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, (237): 14.
- [7] Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes. *Pubs.rsc* [online]. Tyndall National Institute, Lee Maltings, Cork, Ireland, 2015 [cit. 2015-12-17]. Dostupné z: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/cp/c4cp05552g>
- [8] JIRÁK, T. Materiály a komponenty pro lithno-iontové zdroje proudu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2010. 120 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [9] Veena Choudhary and Anju Gupta (2011). Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes - Polymer Nanocomposites, Dr. Siva Yellampalli (Ed.), ISBN: 978-953-307-498-6, InTech, DOI: 10.5772/18423. Available from: <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites>
- [10] Graphite drilling. *Nextsmallcap* [online]. 2015 [cit. 2015-10-23]. Dostupné z: <http://www.nextsmallcap.com/graphite-drilling-weeks-tiny-asx-explorer/>

- [11] Lithium-Ion-System. *1.ict.fraunhofer* [online]. Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, 2015 [cit. 2015-12-17]. Dostupné z: <http://www1.ict.fraunhofer.de/deutsch/scope/ae/ion.html>
- [12] TICHÝ, J. Uhlíkové materiály pro elektrochemické zdroje elektrické energie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 50 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D..
- [13] WANG, Wei, Heng LIU, Yan WANG, Chao GAO a Jun ZHANG. *Effects of chromium doping on performance of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode material*[online]. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China, 2012 [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: http://www.ysxbcn.com/down/2013/07_en/27-p2066.pdf
- [14] GUOQIANG, Liu, Chao GAO a Jun ZHANG. *LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Spinel and Its Derivatives as Cathodes for Li-Ion Batteries* [online]. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, China, 2012 [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: http://www.ysxbcn.com/down/2013/07_en/27-p2066.pdf
- [15] SUN, Y.K., C.S. YOON a I.H. OH. *Surface structural change of ZnO-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V cathode materials at elevated temperatures*[online]. Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea, 2002 [cit. 2016-05-22]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/223333589_Surface_structural_change_of_ZnO-coated_LiNi05Mn15O4_spinel_as_5_V_cathode_materials_at_elevated_temperatures
- [16] AMDOUNI, N., K. ZAGHIB, F. GENDROM, A. MAUGER a C.M. JULIEN. *Structure and insertion properties of disordered and ordered LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinels prepared by wet chemistry* [online]. Institut des Nano-Sciences de Paris, CNRS-UMR7588, campus Boucicaut, Université Pierre et Marie Curie, 2006 [cit. 2016-05-23]. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11581-006-0021-7>
- [17] EL-CELL - oficiální stránky, *Electrochemical Test Cell ECC-STD manual*. Dostupné z: http://el-cell.com/wp-content/uploads/manuals/ECC_STD_manual.pdf
- [18] Fritsch - oficiální stránky, *Vibratory Micro Mill PULVERISETTE 0*. Dostupné z: <http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-de-bolas/pulverisette-0/>
- [19] Bio-Logic Science Instruments - oficiální stránky, *Modular 16 Channels Potentiostat/Galvanostat/EIS*. Dostupné z: http://www.bio-logic.info/assets/brochures/20120925_VMP3_%2072dpi.pdf
- [20] NEJEDLÝ, L. *Elektrody pro lithno-iontové baterie na bázi kobaltitou lithného*. Brno: Vysoké učení technické v Brno, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 61 stran.

- [21] MAKOVÍČKA, J. *Záporná elektroda lithných sekundárních článků - doktorská práce.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 90 stran.